

SYNTHESE UND METALLIERUNG VON 1- UND 1.3-DONOR-
-SUBSTITUIERTEN ALKENYLPHOSPHONATEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Justus Liebig - Universität Gießen
Fachbereich Chemie

vorgelegt von
Winfried Farnung
aus Fulda

Gießen 1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SYNTHESE UND METALLIERUNG VON 1- UND 1.3-DONOR-
-SUBSTITUIERTEN ALKENYLPHOSPHONATEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Justus Liebig - Universität Gießen
Fachbereich Chemie

vorgelegt von
Winfried Farnung
aus Fulda

Gießen 1979



D 26

Dekan: Prof. Dr. M. Winnewisser

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Ahlbrecht

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Maier

Tag der mündlichen Prüfung: 24.09.1979

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom SS 1975 bis zum WS 1978/79 am Institut für Organische Chemie der Justus Liebig-Universität Giessen durchgeführt.

Ein Teil des Inhalts ist veröffentlicht in Synthesis 1977, 336

Herrn Prof. Dr. H. Ahlbrecht danke ich für die interessante Themenstellung und seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Monosubstituierte Allylanionen	1
1.1.1. Aminoallylanionen	2
1.1.2. Phosphorstabilisierte Allylanionen	7
1.2. 1,1-Difunktionalisierte Allylanionen	26
1.3. Problemstellung	28
2. Darstellung der 1-Phosphonatoenamine	30
2.1. Bekannte Synthesewege zu 1-Phosphonatoenaminen	30
2.2. Halogenierungsversuche an 1-Aminoalkyl-diethylphosphonat-anionen	31
2.3. Zur Problematik des Halogenierungsweges	36
2.4. N,S-Acetale von Acylphosphonaten	38
2.4.1. Dehydrierung von 1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-ethan	39
2.4.2. Darstellung weiterer 1-Phosphonatoenamine	42
2.4.3. Grenzen der Methode	44
2.5. Phosphonatoenamine durch Peterson-Olefinierung	50
2.6. Phosphonatoenamine über 1-Chlorenamine	52
3. Untersuchungen an deprotonierten 1-Amino-propenylphosphonaten	55
3.1. Metallierungen am 1-Dimethylamino-propenyl-diethylphosphonat	55
3.1.1. Aufklärung der Konfiguration des 1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-allylanions	57
3.1.2. Betrachtungen zur Regioselektivität	66

3.1.2.1.	3-silyliertes Amino-phosphonato-allyl-anion	67
3.1.3.	Umsetzungen mit Carbonylverbindungen	69
3.2.	Deprotonierungen am 1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-isobuten - System	71
3.2.1.	Monoalkylierungen des 1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2-methyl-allylanions	72
3.2.2.	^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung des Allylanions	74
3.2.3.	Bisalkylierungen am 1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-isobuten	76
3.2.3.1.	Untersuchungen zum Reaktionsablauf	78
3.2.4.	Mehrfachalkylierungen	85
3.2.5.	Umsetzungen mit Carbonylverbindungen	87
3.2.5.1.	Kationenaustausch am Amino-phosphonato-allylanion	89
3.2.6.	Abschließende Betrachtung zur Regioselektivität	91
3.2.7.	Hydrolyse von Phosphonatoenaminen	92
3.3.	Metallierung des 1-Dimethylamino-1-dimethylphosphonato-isobuten	98
3.4.	Metallierung des 1-Diisopropylamino-1-diethylphosphonato-isobuten	99
4.	Untersuchungen an weiteren 1-Donor-substituierten Phosphonato-allylanionen	102
4.1.	Umsetzungen des 1-Ethoxy-1-diethylphosphonato-allylanions	102

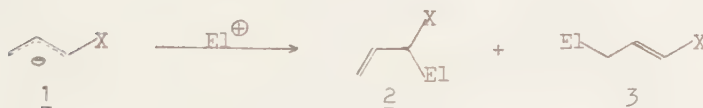
4.2.	Umsetzungen des 1-Pivaloxy-1-diethylphospho- nato-allylanions	105
4.3.	Metallierungsversuche am 1-Methylthio-1-di- ethylphosphonato-propen	108
5.	1,3-Donorsubstituierte Phosphonato-allylanionen	114
5.1.	Metallierung des 1,3-Bis-dimethylamino-1-diethyl- phosphonato-propen	115
5.2.	Deprotonierung des 1-Dimethylamino-1-diethyl- phosphonato-3-methoxy-propen	127
5.3.	Deprotonierung des 1-Dimethylamino-1-diethyl- phosphonato-3-ethylthio-propen	129
5.4.	Erzeugung und Umsetzung des Bis-dimethylamino- carbans	131
6.	Zusammenfassung	135
7.	Experimenteller Teil	138
7.1.	Geräte	138
7.2.	Reagenzien	139
7.3.	Versuchsaufbau	140
7.4.	Versuchsdurchführung	141
7.5.	Verwandte Abkürzungen	141
7.6.	Versuchsbeschreibungen	142
8.	Literaturverzeichnis	276

1. Einleitung

1.1. Monosubstituierte Allylanionen

In 1-Stellung substituierte Allylcarbanionen besitzen Elektrophilen (El^+) gegenüber potentiell ambidente Eigenschaften.

Prinzipiell ist die Bildung zweier Isomere zu erwarten: der elektrophile Angriff an C-1 (α -Angriff) führt zu einer Allyl-



verbindung 2 - die Reaktion an C-3 (β -Angriff) liefert das isomere Vinylprodukt 3. Da Isomerengemische für den präparativ arbeitenden Chemiker selten von Nutzen sind, ist die Steuerung der Regioselektivität des elektrophilen Angriffs auf Allylanionensysteme von größtem Interesse.

Im Zusammenhang mit Arbeiten unseres Arbeitskreises über Aminoallylanionen¹⁻⁶ ($x = -NR_2$) wurden in der Literatur beschriebene heterosubstituierte Allylanionen zur Veranschaulichung herangezogen.

Nach ihrem regioselektiven Verhalten Elektrophilen gegenüber lassen sich substituierte Allylanionen in zwei Gruppen zusammenfassen:^{4,6,7}

Allylanionensysteme mit Donorsubstituenten wie $-OR$, $-NR_2$, $-SiR_3$ dirigieren bevorzugt in 3-Stellung.

Allylanionensysteme mit Akzeptorsubstituenten wie $-SR$, $-SeR$, $-BR_2$, $-PR_3$, $-P(O)R_2$, $-CO_2R$, $-SOR$, $-SO_2R$, $-CN$, $-NO_2$ dirigieren bevorzugt in 1-Stellung

Die Regioselektivität der Allylanionen wird nicht allein von

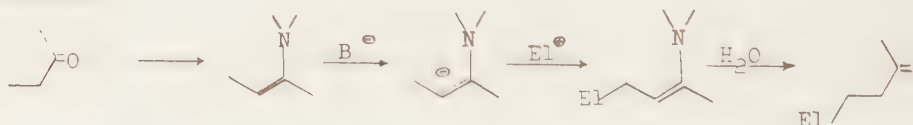
X bestimmt. Das Gegenion^{4,9}, die Art des Elektrophils^{4,10}, das Lösungsmittel^{4,9,11}, die Temperatur⁴ und nicht zuletzt die sterischen Verhältnisse sind Parameter, die die Richtung des elektrophilen Angriffs beeinflussen können. Das Reaktionsverhalten substituerter Allylanionen ist derart komplex, daß theoretische Voraussagen zur Regioselektivität im Spezialfall zur Zeit wenig erfolgversprechend aussehen¹²⁻¹⁵. Aus der Fülle von experimentellen Daten über Allylanionen lassen sich jedoch unschwer Trends feststellen, deren Erkenntnis dem Experimentator eine Hilfe bei der Versuchsplanung sein kann.

Im Hinblick auf die Problemstellung soll das Reaktionsverhalten an zwei Allylanionensystemen mit entgegengesetzter Regioselektivität ($X = -NR_2$ und $-P(O)R_2$) näher betrachtet werden

1.1.1. Aminoallylanionen⁴ und dort zit. Lit.

Die Untersuchung von Aminoallylanionen und deren Chemie wird seit geraumer Zeit von unserem Arbeitskreis betrieben. Die Tätigkeit auf diesem Gebiet hat sich als besonders nützlich und fruchtbar erwiesen, lieferte sie doch ein Homopolatsynthon mit

Schema 1



präparativ gut nutzbaren Eigenschaften. Das in Schema 1 wiederholte Konzept eines Heteroallylanionenweges zur elektrophilen Substitution in 3-Stellung zur Carbonylgruppe wird am erfolgreichsten durch Stickstoff als Heteroatom verwirklicht. In vielfacher Hinsicht zeigt er sich seinen Konkurrenten Sauer-

stoff und Silicium weit überlegen:

- a) Maskierung und Demaskierung von Carbonylverbindungen mit Aminen gelingen unter milden Bedingungen
- b) das Aminoallylanion besitzt eine hohe Nucleophilie Elektrophilen gegenüber
- c) der elektrophile Angriff wird mit hoher Selektivität in α -Stellung dirigiert.

Die aktivierten Enamine (Phenylkern in 1- oder 3-Stellung, N-Methylanilin als Aminkomponente) lassen sich mit n-Butyllithium in 3-Stellung deprotonieren. Verständlicherweise wirkt sich zunehmende Alkylierung der α -Stellung erschwerend auf die Protonenabstraktion aus. Nicht aktivierte Enamine aus rein aliphatischen Aldehyden und Ketonen werden mit Kalium-tert.-butanolat/ tert.-Butyllithium leicht α -metalliert. Die Aminkomponente ist jetzt vom schwächsten (N-Methylanilino) bis zum stärksten Donor (Pyrrolidino) frei wählbar. Eine Einschränkung hinsichtlich der Metallierbarkeit besteht: es können nur zur Stickstoffcis-ständige Alkylgruppen deprotoniert werden - transständige widersetzen sich einer Protonenabstraktion. Glücklicherweise stehen bei N-Methylanilino-ketonenaminen Stickstoff und 3-Substituent in cis-Stellung, Enamine mit aliphatischer Aminkomponente dagegen bevorzugen die für eine Metallierung ungünstige trans-Stellung. Mit der doppelt vorteilhaften N-Methylanilino-Gruppe steht die Erzeugung von Aminoallylanionen durch Deprotonierung auf einer recht breiten Basis.

Alle bisher untersuchte Aminoallylanionen von Ketonenaminen reagieren hoch selektiv in 3-Stellung, während die deprotonierten Aldehydenamine Gemische von α - und β -Produkt liefern,

wobei das γ -Produkt meist überwiegt. Betrachtet man den Einfluß der Aminkomponente, des Elektrophils, der Substituenten am Allylsystem und schließlich des Lösungsmittels, so kann man feststellen, daß der γ -Angriff bei "elektronenarmen" Aminoallylanionen bevorzugt wird. Der schwächste Donor N-Methylanilino zeigt sich den stärkeren Donatoren *o*-Hexylamino, Morpholino, Diethylamino bis hin zu Pyrrolidino hinsichtlich der Regioselektivität weit überlegen, obwohl man mit einer Steigerung der Ladungsdichte in 3-Stellung zunächst mehr γ -Angriff erwarten könnte. Phenylkerne in 1- oder 3-Stellung des Allylsystems führen ausschließlich zu γ -Angriff. Neben elektronischen Faktoren muß man noch sterische Wechselwirkungen in Erwägung ziehen, denn die Einführung einer Alkylgruppe in 1-Stellung bewirkt ebenfalls hohe γ -Selektivität. Zunehmende Härte des Elektrophils (MeI, MeBr, Me₂SO₄, TMCS, Epoxide) führt zu vermehrtem γ -Angriff - Carbonylverbindungen jedoch tendieren stärker zum α -Angriff.

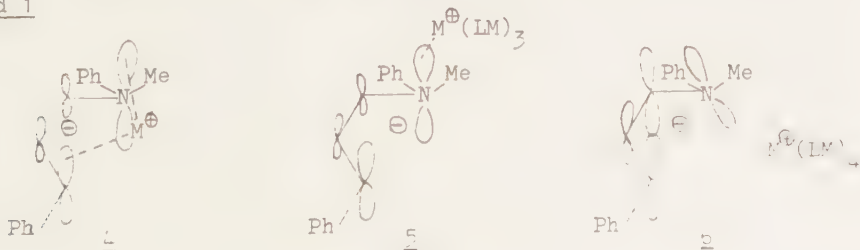
Am deutlichsten wird die Regioselektivität der Aminoallylanionen durch das Lösungsmittel beeinflusst. Mit zunehmender Kationenkomplexierungsfähigkeit des Lösungsmittels steigt der Anteil an γ -Angriff. Das N-Methylanilinoisobutyraldehydenaminanion wird bei -70°C mit Methyljodid in Hexan zu 79%, in Triethylamin zu 83%, in Diethylether zu 93% und in Tetrahydrofuran zu 96% in 3-Stellung alkyliert. Noch dramatischer ändert sich die Regioselektivität mit 4-Methoxy-benzaldehyd: in Hexan als Lösungsmittel erhält man 52% γ -Angriff, in Tetrahydrofuran läßt sich kein α -Produkt mehr nachweisen. Ähnliches gilt für andere untersuchte Carbonylverbindungen.

Der Schlüssel zum Verständnis der Regioselektivität liegt demnach in der Struktur der reagierenden anionischen Spezies.

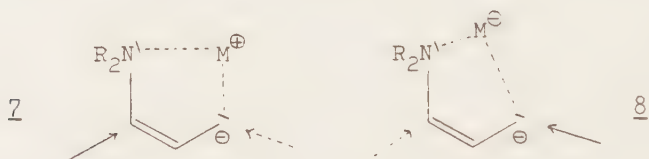
^1H -NMR-Untersuchungen in Tetrahydrofuran an Aminoallylanionen geben Auskunft über die Konfiguration des Allylsystems. Die schon aufgrund der Struktur der Reaktionsprodukte vermutete Sichel-Konfiguration wird bestätigt. Ein Phenylring in 3-Stellung zieht durch Konjugation mit dem Allylanion Ladungsdichte ab. Die Kohlenstoffatome des Allylteils selbst nimmt man in erster Näherung als sp^2 -hybridisiert an. Das p-Proton des N-Phenylrings des 1-N-Methylanilino-allylanions weist eine Hochfeldverschiebung auf, die auf eine nicht unbeträchtliche Delokalisierung negativer Ladung aus dem Allylteil über den Stickstoff in den Phenylkern hinweist. Der Stickstoff muß dazu mit seinen Substituenten koplanar zur Ebene des Allylsystems stehen - eine an sich ungünstige Konformation, denn das so formal erhaltene Azabutadienyldianion ist mesomeriestabilisiert. Allerdings kann das Komplexbildungsbestreben des Kations eine Rolle spielen, in dem es dem Allylanion die Geometrie aufzwingt.

UV-Untersuchungen an Li^+ , Na^+ und K^+ -Salzen des N-Methylanilino-3-phenyl-allylanions in verschiedenen mit Kationen komplexierenden Lösungsmitteln (Et_2O , THF, THF/Hexan, HMPT, Dimethoxyethan)

Bild 1



führten zur Entdeckung drei verschiedener Ionenpaare (Bild 1). Das Kontaktionenpaar 4 liegt normalerweise in weniger gut komplexierenden Medien vor, seine UV-Absorption ist gegenionabhängig. In stark solvatisierenden Medien beobachtet man ein solvensgetrenntes Ionenpaar 6. Die Lage im UV ist jetzt gegenionunabhängig. Das Ionenpaar 2 steht zwischen 4 und 6. Es tritt neben 4 vermehrt bei zunehmender Solvationsfähigkeit des Lösungsmittels auf: der Kontakt zum Allylteil ist weitgehend gelockert, während das Stickstoffatom das Kation noch komplexiert.



Wie Versuche zeigen, besitzt das solvensgetrennte Ionenpaar 6 keine hohe Regioselektivität. Die Bedingungen aber, unter denen die Deprotonierung von Enaminen durchgeführt wird, lassen Kontaktionenpaare erwarten. Durch die Azabutadienyldianiostruktur der Allylanionen kann man mit einer höheren Ladungsdichte an C-3 rechnen. Das Gegenion hält sich dann hier bevorzugt auf. Je stärker die Wechselwirkung zwischen endständigem Kohlenstoff und Metall ist, um so mehr vinylog-Angriff (v-Angriff) sollte man erwarten. Dies erklärt den vermehrten α -Angriff auf Enaminanionen mit besseren Aminkomponenten: die Ladungsdichte an C-3 wird erhöht und damit das Gegenion dort fester komplexiert (Struktur 7). Weniger elektropositive Metalle wie Zn^{2+} führen zu einem ähnlichen Ergebnis. Lockert man den Metall - Kohlenstoff - Kontakt durch stärkere externe Komplexierung, so erhält man bevorzugt den Direktangriff, der zu α -Substitution

führt (Struktur 8). Eindrucksvoll wird die Steuerung der Regioselektivität durch die Wahl bestimmter Kationen demonstriert: das Kalium-Salz des N-Methylanilino-isobutyraldehyd-enamin-anions reagiert mit Benzaldehyd in 3-Stellung, während das Zink-Salz nur α -Produkt liefert.

1.1.2. Phosphorstabilisierte Allylanionen

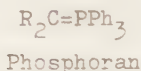
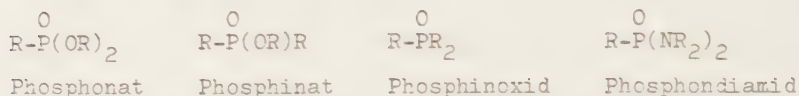
Die fundamentalen Arbeiten von G. Wittig¹⁶ über Alkylidenphosphorane vor 25 Jahren führten zu einer stürmischen Entwicklung auf dem Gebiet der phosphororganischen Chemie. Seine Methode der Carbonyl-Olefinierung mit Phosphor-Yliden ist von Horner¹⁷ und später von Wadsworth/Emmons¹⁸ durch die Einführung von PO-stabilisierten Carbanionen erweitert worden. Die ungemein breite Anwendungsbasis der Wittig-Horner-Reaktion ist in einer großen Anzahl von Übersichtsartikeln dokumentiert. Hier seien nur einige neuere genannt¹⁹⁻²¹.

Die Stereochemie der phosphoraktivierten Olefinierung, meist schon in den Übersichtsartikeln mehr oder weniger ausführlich behandelt, ist gesondert von Schlosser²² referiert worden. Gedeye et al.²³ untersuchten die Stereochemie der Wittig-Reaktion speziell für Allylphosphorane und Allylphosphonate.

Bevor die Regioselektivität der phosphorsubstituierten Allylanionen anhand der Tabellen 1 - 5 näher betrachtet wird, müssen noch einige grundsätzliche Dinge über die Phosphorgruppe an sich gesagt werden.

Die am häufigsten angewandten phosphororganischen Umwandlungsreagenzien sind die Anionen von Diethylphosphonaten, gefolgt vom Wittig-Reagenz Triphenylalkylidenphosphoran. In unter-

geordnetem Maße werden auch die Anionen von Phosphinoxiden



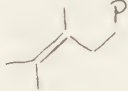
und Phosphondiamiden eingesetzt, weit seltener beobachtet man in der Literatur Anionen von Phosphinaten. Phosphorverbindungen mit gemischten Resten R (Phosphinat, Phosphonmonoamidester etc.) bieten keine bekannten Vorteile bei der Wittig-Horner-Reaktion, dabei sind sie weit aufwendiger als ihre reinen Vertreter darzustellen.

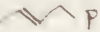
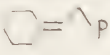
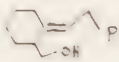
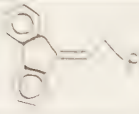
Die bevorzugte präparative Anwendung von α -Phosphonatocarbanionen hat seinen guten Grund. So sind sie - wie auch die anderen PO-stabilisierten Anionen - im Vergleich mit den Phosphoranen nucleophiler^{18,151}. Die Stabilisierung der negativen Ladung durch die PO-Gruppierung ist geringer als die P-C-Wechselwirkung der Phosphorane. Durch die dadurch erhöhte Reaktionsfähigkeit Elektrophilen gegenüber gelingen Reaktionen mit einer größeren Anzahl von Aldehyden und Ketonen unter milderem Bedingungen. Die Alkylierung der Phosphoniumylide ist generell erschwert und läuft meist nicht glatt ab¹⁸. Die hohe Wasserlöslichkeit des bei der Olefinierung gebildeten Phosphats erschwert die Aufarbeitung, während das Triphenylphosphinoxid der Wittig-Reaktion meist ähnliche Lösungseigenschaften wie das gebildete Olefin besitzt. Schließlich sind die Phosphonate am bequemsten zugänglich - meist durch Michaelis-Arbuzov-Reaktion¹⁵²⁺ von Alkalimetallphosphit oder Trialkylphosphit mit Alkylhalogeniden.

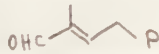
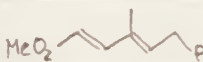
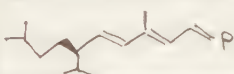
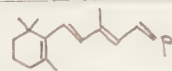
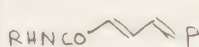
⁺Lit. 131

Zu den Tabellen 1 -5: die aufgeführten 1-phosphorsubstituierten Verbindungen sind die Vorläufer ihrer korrespondierenden Allylanionen. An der Struktur des Substrats läßt sich somit leicht ablesen, ob das Allylanion durch Deprotonierung einer Allylphosphor- oder einer Vinylphosphorverbindung erzeugt wurde. Besitzt das Molekül zwei saure Zentren, so ist der Ort der beobachteten Deprotonierung durch einen Pfeil gekennzeichnet. Die Abkürzungen A und K stehen für Aldehyd und Keton.

Tabelle 1 : Phosphoniumsalze ($P = \overset{+}{P}Ph_3$)

Nr.		El ⁺	α	β	Lit.
2	 PhLi, n-BuLi, RONA LDA, NaH, DBU, Phasen-T.	A, K	100		24-31, 82a, 56, 58, 16
		Michael Akzept.		100	32, 33, 63
		ClCO ₂ Me		100	34
		H ⁺			
		PhCHO	69	31	35
2b	 DBU 9a: P=PPh ₂ Me	PhCHO	11 56	69 44	36
10	 n-BuLi NaH, PhLi RONA	A, K	100		25, 37-39, 56, 58
11	 DBU, NaH n-BuLi RONA	PhCHO	84	15	40, 41, 56, 58
12	 PhLi	A	100		42

Nr.			El ⁺	α	β	Lit.
13		n-BuLi NaOEt	A	100		43,44
13a	Pentyl 	n-BuLi	A	100		62a
14		PhLi n-BuLi	A	100		45-47
15		n-BuLi PhLi	K	100		45,48,49
16			K	100		50
17			K	100		50,51
18		PhLi	A	100		52,53
19	DBU, NaH, NaOR PhLi		3E	α	β	36(P=P(c-Hex) ₃)
	Ph 	LiOEt	A	100		54-60,35 54(P=P(c-Hex) ₃)
19a		t-BuOK	A	100		82a
20			A	100		57
21		PhLi	K	100		61
22		LiOEt	A	100		62

Nr.		El ⁺	α	μ	Lit.
<u>23</u>		A	100		113
<u>24</u>		A	100		34,60,65
<u>25</u>		NaOH DBN DIEA	A	100	23
			A	α	μ
<u>26</u>		A	100		67
<u>27</u>		A	100		68
<u>28</u>		K		100	69
<u>29</u>		A	100		108
<u>30</u>		A	100		102
<u>31</u>		A	100		98
<u>32</u>		A	100		64
<u>33</u>		A	100		134,135
<u>34</u>		A	100		60
<u>35</u>		K	100		63

Nr.		El ⁺	α	β	Lit.
35a	<chem>MeO-CH=CH-CH2-P</chem> n-BuLi	A, K	100		341
35b	<chem>P-CH=CH-CH2-P</chem>	K	100		87
35c	<chem>MeO2C-CH=CH-CH2-P</chem> NaMeO	A	100		87

Tabelle 2 : Phosphinoxide (P = P(O)Ph₂)

Nr.		El ⁺	α	β	Lit.
36	<chem>P-CH=CH-CH=CH2</chem> K-t-BuO	K	100		70
37	<chem>P-CH=CH-CH2-CH=CH2</chem> n-BuLi	A, K	100		71, 79
38	<chem>P-CH=CH-CH=CH-CH3</chem> n-BuLi	K	100		72
39	<chem>P-CH=CH-C(=CH2)-CH2-CH3</chem> n-BuLi	K	100		72, 79
41	<chem>P-C(CH3)2-CH2-Ph</chem> n-BuLi	A	100		74
42	<chem>P-CH2-CH2-Ph</chem> n-BuLi	A	100		75
43	<chem>P-C(CH3)2-CH=CH-C(CH3)2-CH3</chem> n-BuLi	A	100		76
44	<chem>P-C(CH3)2-CH=CH-CH2-CH2-CH3</chem> n-BuLi	A	100		76

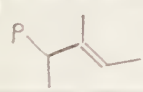
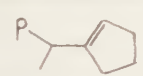
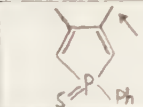
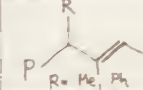
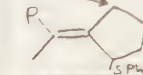
Nr.		El ⁺	α	β	Lit.	
<u>45</u>		n-BuLi	MeCHO PhCHO	83 60	17 40	76 76
<u>46</u>		n-BuLi	PhCHO CO ₂ (PhS) ₂		100	76
<u>47</u>		n-BuLi	PhCHO		100	77
<u>48</u>		t-BuLi	CO ₂ , Me ₂ CO PhCHO, Ph ₂ CO	100 100		78
<u>49</u>		K		100		79
<u>50</u>		A		100		80
<u>51</u>		n-BuLi	A	100		76
<u>52</u>		n-BuLi	(PhS) ₂	?	100	81
<u>53</u>		n-BuLi	A	100		81

Tabelle 3 : Phosphonate (P = P(O)(OEt)₂)

Nr.		El ⁺	α	β	Lit.
54		n-BuLi	PX	100	

Nr.		El ⁺	α	β	Lit.
69	 NaH	A	100		115
70	 NaH	A, K	100		101
71	 NaH	A, K	100		
72	 NaH	A, K	100		
73	 NaH	A	100		
74	 NaH	A, K	100		
75	 n-BuLi x=N, O, S	A, K	100		116
76	 K-t-BuO	A	100		117
77	 EtONa/EtOH NaH/DME	ArCHO A, K	35	65	118
77a	 n-BuLi	Bu-I	100		
78	 n-BuLi	A, K P-X Epoxy.			119
79	 n-BuLi	MeI TMCS	100		120

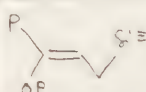
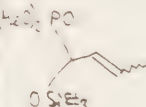
Nr.			El ⁺	α	β	Lit.
<u>80</u>		t-BuLi	A, K	100		120
			MeI	50	50	
			TMCS		100	
<u>80a</u>		n-BuLi	MeI	33	67	197
			n-Hexyl iodid	25	75	

Tabelle 4 : Phosphondiamide ($P = P(O)(NMe_2)_2$)

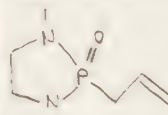
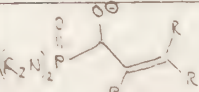
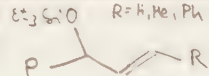
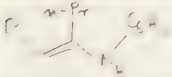
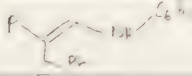
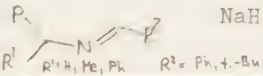
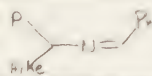
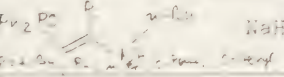
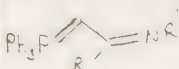
Nr.		El ⁻	α	β	Lit.
<u>81</u>	 n-BuLi	Me ₂ CO		100	121
		Me ₂ CO/ MgBr ₂	75	25	
<u>82</u>	 n-BuLi	A, K	100		121
		t-BuCHO	50	50	
		Ph ₂ CO		100	
<u>83</u>	 n-BuLi	Epoxid A, K R-X		100	119, 197
<u>83a</u>	 Et ₃ SnO R=H, Me, Ph n-BuLi	A, K R-X	$\alpha < \beta$	$\uparrow$	197

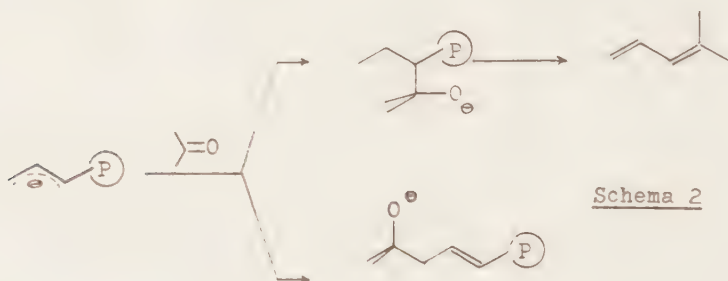
Tabelle 5 : Allyl- und Adapropenylphosphorverbindungen
($P = P(O)(OEt)_2$)

Nr.		El ⁺	α	β	Lit.	
84		NaH	A, K	100		122

Nr.		El ⁺	α	β	Lit.
<u>25</u>		A, K	100		123
<u>26</u>		K	100		124
<u>27</u>		K	100		124
<u>28</u>		K	100		123
<u>29</u>		A, K	100		123
<u>30</u>		A	100		123
<u>31</u>		A	100		123
<u>32</u>		K	100		124a
<u>33</u>		A, K	100		125
<u>33a</u>		K	100		329
<u>34</u>		A, K Epoxid	100		126, 127
<u>35</u>		A, K	100		128
<u>36</u>		Epoxid	100		129
<u>37</u>		Enon	100		130

Nr.		El ⁺	α	$\uparrow$	Lit.
98	 $R = Ph, p-Tolyl$ $R = Et, CH_2=CH_2, Me, SO_2$	A	100		129

Aus den Tabellen 1 - 5 läßt sich unschwer erkennen, daß der elektrophile Angriff auf 1-phosphorstabilisierte Allylanionen bevorzugt in α -Stellung zum Phosphorsubstituenten erfolgt. Die meist aus allylischen Vorläufern erzeugten Anionen werden in der Regel mit Carbonylverbindungen nach Wittig-Horner zu Dienen umgesetzt. Daneben wird in einzelnen Fällen auch $\uparrow$ -Angriff beobachtet, dessen phosphorhaltiges Produkt oftmals unerwünscht ist und die Ausbeute mindert (Schema 2). Da die Regio-



selektivität der phosphorstabilisierten Allylanionen neben Faktoren wie der Art des Elektrophils, der Art des Gegenions, der sterischen Anforderung des Moleküls und der Art der Base auch noch von der Phosphorgruppierung abhängig ist, sollen die Tabellen 1 - 5 hinsichtlich der Richtung des elektrophilen Angriffs einzeln diskutiert werden.

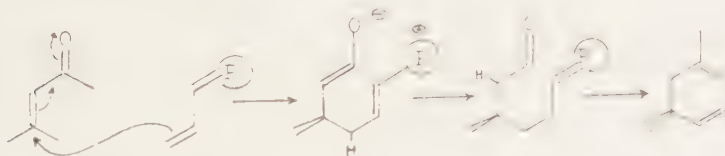
Das Allyl(1,1,1-triphenyl)phosphoran 9 (Tabelle 1) wird von Chlor-ameisensäuremethylester ausschließlich in 3-Stellung zu einem

Vinylphosphoniumsalz substituiert. Noch vorhandenes 9 deprotoniert dieses saurere Vinylphosphoniumsalz zu 24, das sich mit Aldehyden in α -Stellung nach Wittig umsetzt³⁴. Bemerkenswert ist, daß 9 durch 24 in α/β -Stellung protoniert wird. Ähnliches Verhalten zeigt auch Verbindung 19: die Umsetzung mit Tritium-haltigem Ethanol führt zu einem in 1- oder 3-Stellung Tritium-markierten Phosphoniumsalz, das dann nach Wittig mit Benzaldehyd umgesetzt wird³⁶. Angaben zum α/β -Verhältnis fehlen.

Vergleicht man das Allylidenphosphoran mit dem 1-Triphenylsilylallylanion⁺, das mit Trimethylchlorsilan aus sterischen Gründen in 3-Stellung abreagiert¹³⁶, so könnte man hier für das Allylidenphosphoran bei entsprechender Größe des Elektrophils einen ähnlichen Grund vermuten. Eine größere Rolle spielt wohl die Stabilisierungsmöglichkeit der Produkte aus 1- und 3-Angriff.

Die Bevorzugung der β -Stellung von Allylidenphosphoranen wird auch bei der Reaktion mit α,β -ungesättigten Ketonen deutlich^{32,33,63,69}. Die Reaktion startet mit dem Angriff der sterisch weniger gehinderten 3-Stellung auf das Enon (Schema 3).

Schema 3, (P) = PPh_3



Durch Umprotonierung wird das Allylidenphosphoransystem zurückgewonnen, das dann unter α -Angriff cyclisiert. α -Angriff

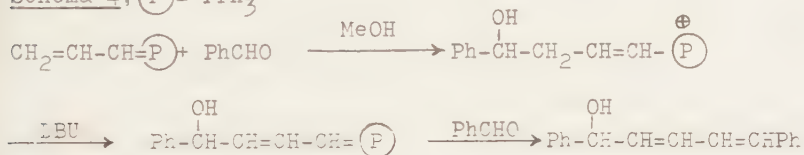
⁺ Lithiumsalz

wird nur dann beobachtet, wenn das eingesetzte Phosphoran keinen Wasserstoff in β -Stellung besitzt und das Zwischenprodukt sich nicht stabilisieren kann⁶³. Dies zeigt deutlich, daß die Regioselektivität von der Produktstabilisierung mitbestimmt werden kann.

Vedejs et al. haben sich näher mit den Ursachen der Regioselektivität der Allylidenphosphorane befaßt³⁵. Sie erhalten bei der Reaktion von Allyltriphenylphosphonium-fluoroborat 2 mit Benzaldehyd und Diazobicycloundecen (DBU) als Base in siedendem Tetrahydrofuran neben dem erwarteten Wittig-Produkt noch ein Dienol, das dem Produkt eines $\uparrow$ -Angriffs entspricht ($\alpha/\uparrow$ = 69/31). Geht man unter gleichen Reaktionsbedingungen zu in β -Stellung substituierten Allylidenphosphoranen über, so nimmt der α -Angriff zu: 11, $\alpha/\uparrow$ = 84/16 und 19, $\alpha/\uparrow$ = 100/0. Dies zeigt, daß zunehmende sterische Hinderung der β -Stellung den α -Angriff favorisiert. Andererseits führt zunehmende sterische Hinderung der 1-Stellung zu vermehrtem $\uparrow$ -Angriff, wie die Umsetzung von 9a, diese Verbindung hat im Vergleich zu 11 in α -Stellung zusätzlich eine Methylgruppe, mit Benzaldehyd zeigt: 9a, $\alpha/\uparrow$ = 11/83. Wird am Phosphor ein Phenylring durch eine Methylgruppe ersetzt (9a $\rightarrow$ 9b), so zeigt das resultierende Diphenylmethylphosphoran 9b verglichen mit dem Triphenylphosphoran 9a erhöhten α -Angriff, den man auf die reduzierte sterische Hinderung in α -Stellung durch den Phosphorsubstituenten zurückführt (9b, $\alpha/\uparrow$ = 56/44). Dramatisch ändert sich das $\alpha/\uparrow$ -Verhältnis zugunsten des $\uparrow$ -Angriffs, wenn man zu einem protischen Lösungsmittel übergeht (Methanol/DBU): 2, $\alpha/\uparrow$ = 9/91; 11, $\alpha/\uparrow$ = 33/67 und 9b, $\alpha/\uparrow$ = 1/99.

Der erhöhte α -Anteil am Produktgemisch im protischen Milieu wird durch eine bessere Stabilisierung der sich entwickelnden negativen Ladung am Sauerstoff im Falle eines α -Angriffs

Schema 4, $(P) = PPh_3$



verständlich, während das Betain des 1-Angriffs von dieser Stabilisierung weniger profitiert (Schema 4).

Prinzipiell ist bei der Wittig-Reaktion immer mit α -Produkt zu rechnen. Arbeitet man unter typischen Wittig-Bedingungen (aprotisch, kein Protonenüberträger wie z.B. $DBU \cdot HBF_4$), so bleibt die Reaktion auf der Betainstufe stehen und das α -Produkt geht mit anderen polaren Nebenprodukten bei der wässrigen Aufarbeitung verloren.

Corey und Erickson⁶⁶ untersuchten den Einfluß von Basen und Gegenion auf die Regioselektivität des 2-Methyl-3-carboxymethyl-allyliden-triphenylphosphorans 25. Das in situ mit 1,5-Diaza-5-bicyclo-[4,3,0]-nonen (DBN) in Dimethylformamid erzeugte Ylid setzt sich mit n-Hexanal zu einem Produktgemisch von $\alpha/\beta = 45/55$ um. Ein Wechsel zur schwächeren Base Diisopropyl-ethylamin (DIEA) verändert das Verhältnis von 1- zu 3-Angriff dramatisch zugunsten des α -substituierten Produkts: $\alpha/\beta = 8/92$. Sicherlich ist die bessere Protonenübertragungsfähigkeit des $DIEA \cdot H^+$ eine der Ursachen³⁵. Eine völlige Umkehrung der Regioselektivität des Allylaniosystems

gelingt durch Kationenaustausch. Bekanntlich favorisieren weniger elektropositive Kationen wie Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} etc., die einen erhöhten kovalenten Bindungsanteil zum Kohlenstoff ausbilden, den α -Angriff des Elektrophils^{6,121}.

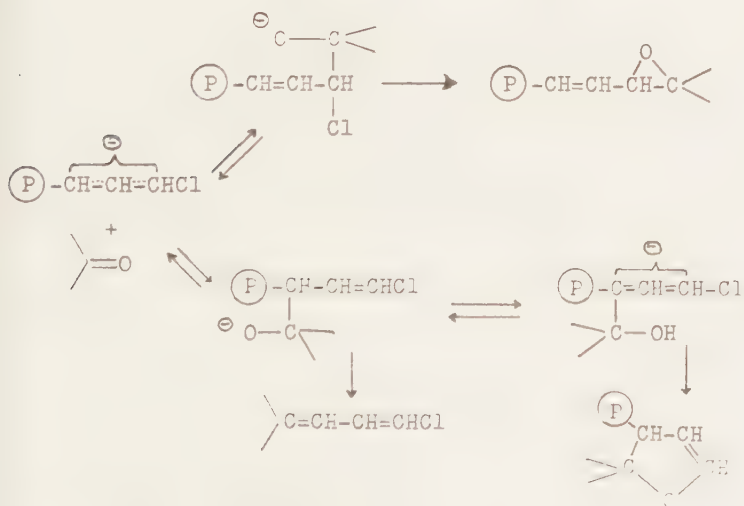
Fast reiner 1-Angriff wird mit DBN/2Äquivalente CdI_2 (α/κ = 94/6) und DIEA/ CdI_2 (α/κ = 95/5) erreicht. $ZnCl_2$ und $HgCl_2$ sind hier weit weniger effektiv.

Das entsprechende Phosphonat zu 25, Verbindung 63, wird von Carbonylverbindungen nur in 1-Stellung angegriffen⁶⁶. Das Phosphonat scheint aufgrund seiner größeren Nucleophilie und Reaktivität selektiver als die unter drastischeren Bedingungen durchgeführte Wittig-Reaktion zu reagieren.

Die Carbanionen der Diphenylallylphosphinoxide (Tabelle 2) sind unter dem Aspekt der Regioselektivität Aldehyden gegenüber von Warren⁷⁶ näher untersucht worden. So zeigen die Lithiumsalze der Allylphosphinoxidationen empfindliche Reaktion auf sterische Veränderungen durch Substituentenvariation im Molekül. In α -Stellung unsubstituierte Allylanionen werden generell vom Elektrophil in 1-Stellung angegriffen. Mit der Einführung von Substituenten an C- α wird eine unsubstituierte 3-Stellung vom Aldehyd bevorzugt, wie 7 zeigt. Mit zunehmender Größe der Substituenten an C- κ kann die sterische Hinderung an C- α überspielt werden, betrachtet man ausgehend von 45 44 und 43. Im gleichen Zusammenhang muß man auch den Einfluß der Ringgröße von 41 (100%) und 46 (100%) auf die Regioselektivität sehen: der mehr planare Fünfring kann mit der 1-Stellung erfolgreich konkurrieren.

Verbindung 52 liefert mit Diphenyldisulfid in jedem Fall $\uparrow$ -substituiertes Produkt, denn eventuell entstehendes α -Produkt lagert sich unter den Reaktionsbedingungen durch 1,3-Phenylsulfidshift in das $\uparrow$ -Isomere um^{137,138}. An den Beispielen 48 und 45 wird deutlich, daß auch die Raumerfüllung der angreifenden Carbonylverbindung entscheidenden Einfluß auf die Richtung des Angriffs besitzt. Die voluminöseren Carbonyle werden in die sterisch weniger gehinderte 3-Stellung dirigiert.

Die in 1-Stellung unsubstituierten 1-Phosphonato-allylanionen (Tabelle 3) werden von Elektrophilen, meist Carbonylverbindungen, fast ausschließlich in α -Position angegriffen.



Schema 5, $P = P(O)(OEt)_2$

Eine Ausnahme bildet das Phosphonat 77, das im aprotischen Milieu (NaH, Dimethoxyethan) neben dem erwarteten Dien noch

zwei zusätzliche cyclische Produkte mit Aldehyden und Ketonen bildet, die sich von einem 1- und 3-Angriff herleiten¹¹⁸ (Schema 5). Die Betainbildung durch Allylanion und Carbonyl wird in 1- und 3-Stellung als reversibel angesehen. Dadurch, daß sich das Betain des 4-Angriffs stabilisieren kann, beobachtet man bei 77 auch den 3-Angriff¹⁰¹. Im protischen Milieu (NaOEt/HOEt) erhält man nur cyclische Produkte, wobei das 4-Substitutionsprodukt überwiegt.

Substitution an C1 führt zu vermehrter sterischer Hinderung des α -Angriffs. So wird die Umkehr der Regioselektivität beim Übergang von 67 (100% α) zu 68 (100% β) mit einer reduzierten sterischen Hinderung an C3 begründet¹¹².

Sitzt ein Donorsubstituent an C1 (78, 79, 80, 80a), dann wirken neben sterischen Faktoren zusätzlich noch elektronische auf die Richtung des elektrophilen Angriffs. Deshalb sind 1,1-Donor-Akzeptor-substituierte Allylanionensysteme hinsichtlich ihrer Regioselektivität Elektrophilen gegenüber schwer kalkulierbar, da ein dominierender Einfluß des Donors oder des Akzeptors sich nicht ohne weiteres voraussagen läßt.

Bei Verbindung 78 ist man geneigt, die hohe 4-Regioselektivität dem Einfluß des starken Donors zuzuschreiben, während das regioselektive Verhalten von 79, 80 und 80a von einem empfindlichen Wechselspiel elektronischer und sterischer Einflüsse und der Art des Elektrophiles geprägt wird^{120,127}.

Untersuchungen von Corey und Cane¹²¹ zur Regioselektivität

des Phosphonbisamidoallylanions 81 ergaben mit Aceton als Elektrophil 100% igen α -Angriff (Tabelle 4). Der Versuch, mit einem Wechsel des Gegenions die Richtung des Angriffs nach C1 zu steuern, hat nur mit Mg^{2+} partiellen Erfolg ($\alpha/\beta = 75/25$), während mit Na^+ , Zn^{2+} und Cd^{2+} keine Änderung des α/β -Verhältnisses auftrat. Der kontrollierende Faktor des C1-Angriffs ist sterischer Natur: geht man zu dem räumlich weniger anspruchsvollen Diazaphospholidin 81 über, erhält man mit sterisch weniger anspruchsvollen Carbonylen wie Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon und Benzaldehyd 100% α -Angriff. Mit zunehmendem Raumbedarf des Elektrophils geht ein erhöhter Anteil an β -Angriff einher. Selektiver C1-Angriff läßt sich bei Phosphonbisamidoallylanionen nur dann erwarten, wenn α -Stellung und Carbonylverbindung sterisch wenig gehindert sind.

Dies trifft für die Phosphonbisamide 82 und 83a nicht zu, die zum Teil mit hoher β -Selektivität mit Elektrophilen reagieren. An 83a ($R = Me$) wurde die Lösungsmittelabhängigkeit des α/β -Verhältnisses bei $-78^\circ C$ mit Methyljodid als Elektrophil untersucht. Es zeigt sich, daß mit abnehmender Komplexierungsfähigkeit des Lösungsmittels der β -Angriff zunimmt: Tetrahydrofuran 70%, Dimethoxythan 74%, Ether 86% und Hexan 90%. Bei $-100^\circ C$ wird in Ether eine β -Methylierungsgröße 97% erreicht.

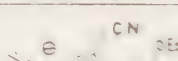
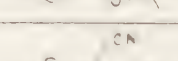
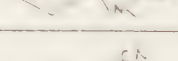
3-phosphorsubstituierte Azallylanionen (Tabelle 5) greifen Aldehyde und Ketone mit dem nucleophileren Kohlenstoff benachbart zum Phosphoratom an. Sperrige Reste am Stickstoffatom unterstützen diese Regioselektivität. Die in 2-Stellung

unsubstituierten Azallylanionen 86, 87 entsprechen einem Formyldefiniierungsregime von Carboxylverbindungen - der direkte Weg über das Anion des 1-Phosphonacetaldehyds bleibt wegen zu starker Ladungsdelokalisation versperrt¹³⁹. Über die in 2-Stellung alkyl- oder arylsubstituierten Azallylanionen sind α,β -ungesättigte Ketone zugänglich.

1.2. 1,1-Difunktionalisierte Allylanionen

Neben den 1-Phosphor-1-hetero-substituierten Allylanionen der Verbindungen 87, 88, 78 - 80a, 82 und 83a der Tabellen 3 und 4 sollen hier weitere phosphorfremde 1,1-difunktionalisierte Allylanionensysteme aufgeführt werden (Tabelle 6).

Tabelle 6: 1,1-Difunktionalisierte Allylanionen

Nr.		El ⁻	α	β	Lit.
99		MeI	100		140
100		MeI	100		141
101		MeI	100		142
102		A, H		100	143
103		P-M		100	

Nr.	El ⁺	α	β	Lit.
101 <chem>CCOC#N</chem> 	MeI		100	142

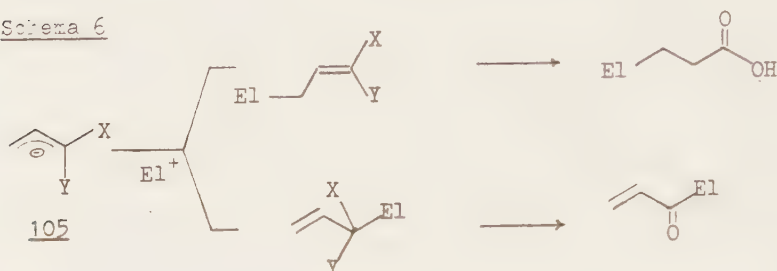
Das Allylanion 99 reagiert mit der sterisch anspruchsvollen 1-Stellung - seine Regioselektivität scheint hauptsächlich durch elektronische Faktoren bestimmt zu werden, denn eine Einführung von ladungsstabilisierenden Substituenten in 3-Stellung (Phenyl-, -CN) bewirkt eine Verschiebung des elektrophilen Angriffs in Richtung C3-Atom^{144,145}.

Die hohe β -Regioselektivität der Cyanenaminanionen 102 und 103 auf der einen Seite und die hohe α -Selektivität der entsprechenden Cyanenoletheranionen 100 und 101 auf der anderen Seite ist erstaunlich. Man kann vermuten, daß der nucleophilere und sterisch anspruchsvollere Aminstickstoff die Richtung des Elektrophils auf C3 bestimmt, während bei 100 und 101 der geringere Donator-Effekt und der verminderte Raumbedarf der Ethergruppierung nicht ausreichen, um die Regioselektivität von α nach β umschlagen zu lassen. Hier bestimmt die Cyanogruppe die Richtung des elektrophilen Angriffs.

1,1-Difunktionalisierte Allylanionen sind in zweifacher Hinsicht interessant. Unter der Voraussetzung, daß die Edukte bequem zugänglich sind, ihre Deprotonierung unter annehmbaren Bedingungen gelingt, die Allylanionen eine hohe Nucleophilie bei strenger Regioselektivität besitzen und eine Hydrolyse des Produkts zu Carbonylen möglich ist, können

sie einen wertvollen C3-Baustein zur Synthese liefern. Die beiden Angriffsmöglichkeiten des Elektrophils sind in Schema 6 aufgezeigt. Der 3-Angriff mit nachfolgender Hydrolyse

Schema 6

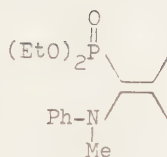


führt zu einer substituierten Carbonsäure - das Allylanion **105** entspricht dann einem Homocarboxylat-Äquivalent¹⁴⁶. Neuerdings ist dieser C3-Baustein als Lithium- β -lithio-propionat direkt zugänglich¹⁴⁷. Im Falle eines α -Angriffs übernimmt das Allylanion **105** die Funktion eines α,β -ungesättigten nucleophilen Acylierungsmittels¹⁴⁸. Die Abspaltung der Schutzgruppen X,Y führt zur freien Carbonylverbindung.

1.3 Problemstellung

Homocarboxylat-Äquivalente sind seit geraumer Zeit Gegenstand näherer Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe^{120,143,149}. Als besonders wertvoll erwies sich Verbindung **103** ($\text{R} = \text{c-Hex}$) die sich gegenüber **102** durch höhere Nucleophilie auszeichnet. Eine ähnlich aufgebaute Verbindung ist von unserem Arbeitskreis hinsichtlich der Regioselektivität getestet

worden¹⁵⁰. So zeigt das Anion des
nebenstehenden 1-Phosphonato-enamins
die gleiche hohe Regioselektivität
wie 102 und 103.



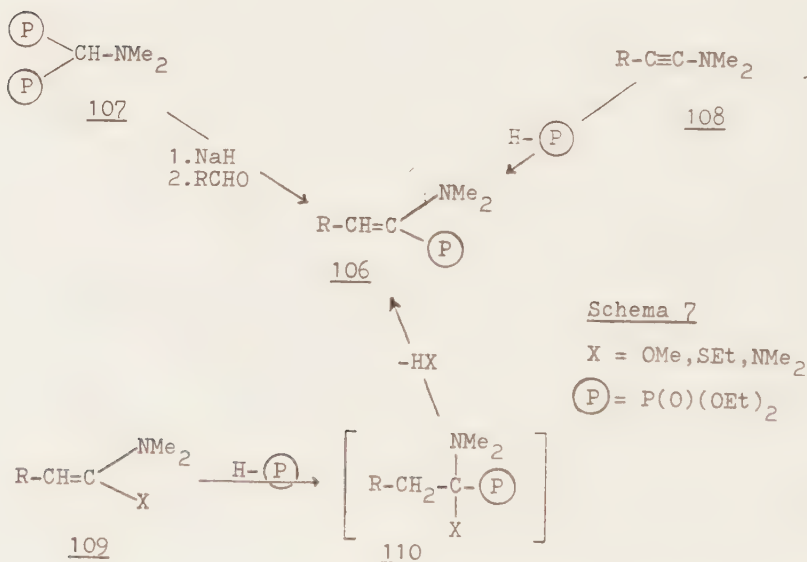
Gegenstand dieser Arbeit war, zunächst einen bequemen Zugang zu den 1-Phosphonato-enaminen zu schaffen. Die Anionen dieser Enaminphosphonate sollten hinsichtlich der Regioselektivität und deren Beeinflussung genauer untersucht werden, denn sie enthalten die präparativ reizvollen Teilsysteme der Allylphosphonate und der Enamine, die schon gesondert betrachtet wurden.

Es stellt sich somit die Frage: sind die Anionen der 1-Phosphonato-enamine Homocarboxylat-Äquivalente und/oder Acylanionen-Äquivalente (Schema 6, El^+ z.B. R-Hal) und kann man sie als Olefinierungsreagenz nach Wittig-Horner einsetzen? Der letztgenannte präparative Aspekt würde einen Weg zu 2-Amino-butadienen öffnen, deren Darstellung nahezu unbekannt ist³⁴⁰.

2. Darstellung der 1-Phosphonato-enamine

2.1. Bekannte Synthesewege zu 1-Phosphonato-enaminen

Phosphonatoenamine des Typs 106 wurden erstmals 1968 von Groß und Costisella¹⁵¹ synthetisiert. Ausgehend von Dimethyl-



formamiddimethylacetal und Diethylphosphit erhält man das Tetraethyl-dimethylaminomethylen-diphosphonat 107, das mit Natriumhydrid und nicht enolisierbaren Aldehyden nach Horner zu 106 reagiert. Ketone setzen sich unter den beschriebenen Bedingungen nicht um.

Die Addition von Dialkylphosphiten an Inamine gelingt nur in mäßigen Ausbeuten¹⁵², etwas besser hingegen an X,N-Acetale 109, die sich durch HX-Eliminierung aus einem nicht

nachgewiesenen Zwischenprodukt 110 zu den Phosphonatoenaminen umsetzen.

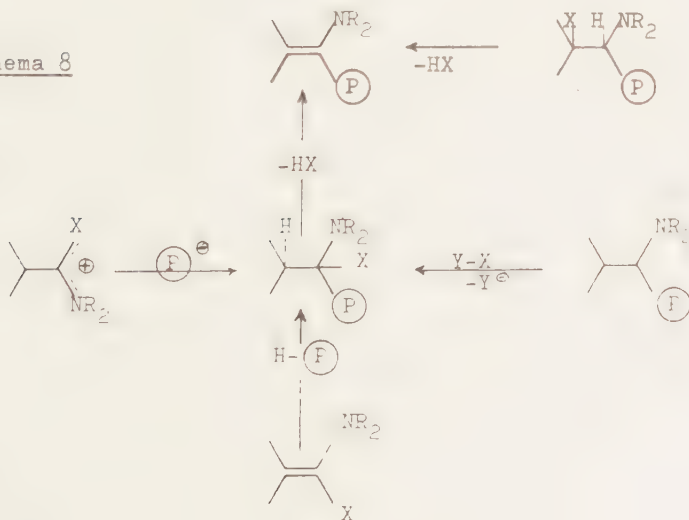
Keines der beschriebenen Verfahren ist voll befriedigend, da man entweder auf aromatische Aldehyde beschränkt ist¹⁵¹, die Vorläufer schlecht zugänglich^{152,153} oder die Ausbeuten niedrig sind¹⁵².

Einige Vertreter der Phosphonatoenamine 106 besitzen eine ausgeprägte Warmblütlertoxizität. Beim Umgang mit dieser Verbindungsklasse ist deshalb Vorsicht geboten¹⁵².

2.2. Halogenierungsversuche an 1-Amino-alkyl-diethylphosphonat-anionen

Phosphonatoenamine unseres Typs sollten prinzipiell durch Eliminierung auf zwei Arten zugänglich sein (Schema 8):

Schema 8



a) die Eliminierung von X aus der 2-Stellung zu Stickstoff und Phosphor. Diese Vorstufe ist möglicherweise durch die Umsetzung eines α -Halogenaldehyds mit Amin und Diethylphosphit nach Fields¹⁵⁴ erreichbar; ähnlich sind schon entsprechende 2-Halogen-1-aminonitrile dargestellt worden¹⁵⁵. Eliminierungen zu Cyanenaminen sind auch bereits bekannt^{143,156}. Auch eine Kondensation zwischen Aminomethyldialkylphosphit und Aldehyd oder Keton nach Knoevenagel wäre diesem Reaktionstyp zuzurechnen.

b) die Eliminierung von X aus der 1-Stellung zu Stickstoff und Phosphor. Dieses Zwischenprodukt, das einer maskierten Carbonsäure entspricht und nicht allzu stabil sein sollte¹⁵³, ist auf dreierlei Art zugänglich. Einmal über die schon beschriebene Methode der X,N-Ketenacetale¹⁵³ ($X = OR, SR, NR_2$) für in 2-Stellung monosubstituierte Phosphonatoenamine. Ähnlich sind in 2-Stellung dialkylierte Phosphonatoenamine über 1-Chlorenamine zugänglich¹⁵⁰. Eine zweite Möglichkeit, das 1,1,1-trisubstituierte instabile Zwischenprodukt zu erreichen, kann in der Addition von Alkaliphosphit an ein Carbonsäureimidestersalz bestehen (Schema 8, $X = OR$). Die Addition von Cyanid an ein solches Salz ist beschrieben¹⁵⁷. Als Nebenreaktion kann man die Deprotonierung des Salzes in 2-Stellung zum Keten-X,N-acetal erwarten¹⁵³, das dann normal mit Phosphit zum Phosphonatoenamin abreagiert¹⁵³. Eine elektrophile Einführung der Gruppe X als dritte Möglichkeit ist in der Umsetzung von Y-X mit 1-Amino-alkylphosphonatanionen gegeben (Schema 8).

Es schien am reizvollsten, diese letztgenannte Möglichkeit

Edukt erneut ionisiert. Dieser Gedanke erwies sich als Fehlschlag.

Tabelle 7: Halogenierungsversuche

Edukt	RLi (Äquival.)	El	Edukt:Prod. ^{a)}	T(°C)
<u>111</u>	1 BuLi + 1 LDA	I ₂	52 : 48	-78
	1 BuLi + 1 LDA	I ₂ ^{b)}	54 : 46	-78
	1 BuLi + 1 LDA	I ₂	35 : 65	-30
	1 BuLi	I ₂	67 : 33	-120
	1 BuLi	(CH ₂ Br) ₂	59 : 41	-78
	1 BuLi	CCl ₄ ^{c)}	67 : 33	-78
<u>112</u>	1 BuLi	I ₂	70 : 30	-78
	1 BuLi	I ₂ ^{d)}	75 : 25	-78
<u>113</u>	1 BuLi	I ₂	81 : 19	-78

a) ¹H-NMR-spektroskopisch grob bestimmt b) I₂ vorgelegt

c) mit Natriummethanolatzusatz d) halbes Äquivalent I₂

Neben den in Tabelle 7 aufgeführten Halogenierungsmitteln wurden noch Umsetzungen mit elementarem Brom, N-Chlor- und N-Bromsuccinimid ohne greifbares Resultat durchgeführt. Die Reaktion mit elementarem Iod hat an sich schon Nachteile. Einmal ist seine Löslichkeit in Ethern nicht sehr groß, dann fällt in der Kälte oft ein zähes braunes Öl (Iod ?) aus und schließlich kann überschüssiges Halogen

mit der gebildeten Doppelbindung reagieren. So erhält man bei 112 mit einer äquimolaren Menge Iod nur 0.35 Rohproduktgemisch, während der gleiche Ansatz mit halbäquimolarer Menge Halogen zu 1.15 g Destillat führt !

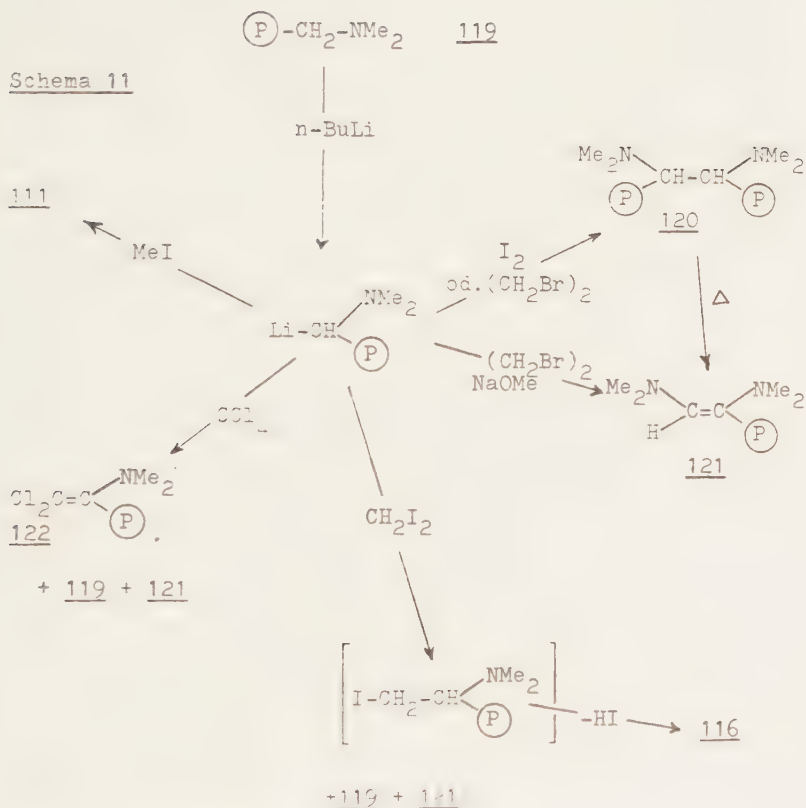
Die Edukt/Produktgemische werden ausnahmslos in schlechten Ausbeuten (grob: 10 - 30 %) erhalten so daß eine präparative Nutzung auch bei 100 %igem Produktanteil uninteressant wäre. Hinzu kommt noch die sehr schlechte destillative Trennbarkeit von Edukt und Phosphonatoenamin. Aus diesen Gründen bietet der Halogenweg zu Phosphonatoenaminen wenig Aussicht auf Erfolg und wurde deshalb wieder verlassen.

2.3 Zur Problematik des Halogenweges

Die von uns in einem anderen Zusammenhang durchgeführten Halogenierungen von Anionen des Dimethylaminomethyl-diethylphosphonats 119 zeigen weitere Nachteile des Halogenweges auf (Schema 11). Die quantitative Metallisierbarkeit von 119 mit n-Butyllithium bei -78°C ist zunächst durch die Umsetzung seines Anions mit Methyljodid geprüft worden. Bei der Aufarbeitung des Ansatzes macht die sehr hohe Wasserlöslichkeit der α -Aminophosphonate mit kleiner Kohlenstoffkette zu schaffen¹⁵⁴.

Tetrachlor- und Tetrabrommethan sind als Halogenierungsmittel von Phosphonatanionen erfolgreich angewandt worden¹⁶⁸⁻¹⁷¹. In unserem Falle sind nur Folgeprodukte halogenerter Derivate von 119 auszumachen. So reagiert Tetrachlorkohlenstoff zu einem Produktgemisch bestehend aus 119, 121 und 122 ab.

Schema 11



Die Bildung des chlorierten Phosphonatoenamins 122 lässt sich durch einen nucleophilen Angriff des Anions auf Tetrachlorkohlenstoff mit nachfolgender Chlorwasserstoff-Abspaltung verstehen - ähnliches ist auch von Enaminen bekannt^{172a}, nähere Untersuchungen zum Reaktionsablauf wurden unterlassen. Der Eduktanteil wird durch Reprotonierung bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung gebildet und findet sich bei der Aufarbeitung hauptsächlich in der wässrigen Phase: in einer

Parallelversuch wurde nach der Tetrachlorkohlenstoff-Zugabe noch mit Methyljodid versetzt, es entsteht kein 111. Bei der Bildung von 121 kann man als Zwischenstufe halogeniertes Aminomethylphosphonat annehmen, das dann in einer Art Wurtz-Reaktion mit noch vorhandenem Anion zum Produkt abreagiert.

Mit elementarem Iod oder auch mit 1,2-Dibromethan, wird das Oxydationsprodukt 120 in Ausbeuten von 11 % bzw. 15 % erhalten. Es ist thermisch wenig belastbar und zersetzt sich bei der Destillation unter anderem zu 121. Direkt wird 121 etwas besser zugänglich, wenn man Natriummethanolat nach der Oxydation zusetzt (36 %).

Methylenjodid als Halogenierungsmittel führt hauptsächlich zum olefinierten Oxydationsprodukt 111. Interessanterweise läßt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch daneben 116 nachweisen (121 : 116 ~ 64 : 36). 116 entsteht durch Iodwasserstoff-Eliminierung aus dem Zwischenprodukt eines nucleophilen Angriffs des Anions auf Methylenjodid. Deshalb findet man im Vorlauf der Destillation auch Edukt.

2.4 N,S-Acetale von Acylphosphonaten

Auf dem Syntheseweg zu Enaminphosphonaten über S,N-, O,N- und N,N-Keteneacetale wird ein nicht nachgewiesenes Addukt als Zwischenstufe angenommen, das einem N,X-Acetal eines Acylphosphonats entspricht 155. Da die Einführung eines Halogens - formal entspricht das Zwischenprodukt einem "N,Hal-Acetal" - nur unbefriedigende Ergebnisse bringt,

muß ein neuer Weg beschriftet werden.

Nach den Erfahrungen mit dem Halogenierungsweg sollte man an das angestrebte N,X-Acetal einige Forderungen stellen. Die elektrophile Einführung des X^+ muß unter präparativen Gesichtspunkten leicht möglich sein. Ausgehend von unseren α -Aminophosphonatanionen ist die Einführung eines OR-Restes kaum möglich, bei $-NR_2$ wird sie unökonomisch^{172,172b}. Dagegen sollte die Reaktion des Anions mit Disulfiden oder Sulfenylchloriden leicht zu den N,S-Acetalen führen¹⁷³⁻¹⁷⁵.

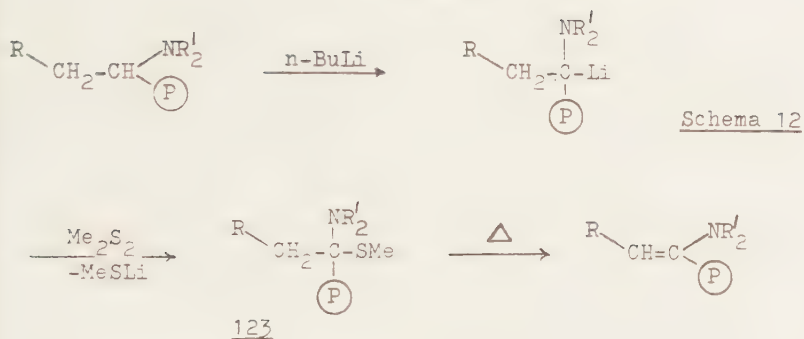
Neben der guten Zugänglichkeit ist die Stabilität des Acetalphosphonats von großer Bedeutung. Eliminiert es im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit des Anions mit dem Elektrophil zu rasch HX, dann führt das immer zu schwer abtrennbaren Eduktgehalten (siehe Halogenweg).

An die elektrophil reagierende Gruppe XY muß man die Forderung stellen, keinen Anlaß zu Nebenreaktionen wie Oxidation, Substitution am Phosphor etc. zu geben.

Diesen einschränkenden Auflagen scheint die Alkylthiogruppe noch am ehesten gerecht zu werden.

2.4.1. Perhydrierung von 1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-ethan

Tatsächlich läßt sich das Anion von 111 mit Dimethyldisulfid umsetzen. Die wässrige Aufarbeitung liefert ein Rohprodukt, das sich ¹H-NMR-spektroskopisch als das instabile¹⁵³ 123 (Schema 12, Bild 2, R = H) identifizieren



Bedeutung. Der Mercaptidgehalt der Reaktionslösung scheint die Ausbeute zu mindern - ebenso eine zu lange Trocknungsdauer der organischen Phase (mercaptanhaltig). Versuche, das

Tabelle 8: Optimierungsversuche zur Phosphonatoenamin Darstellung über Acyl-N,S-acetalphosphonate

Zeit ^{a)}	T°C	Ausbeute
~18 h	-78	45.7 %
~30 min ^{b)}	-78	75.7 %
~15 min	0	83.7 %

a) Zeitpunkt der wässrigen Aufarbeitung nach der Disulfidzugabe b) über Nacht getrocknet

Phosphonatoenamin direkt vom Salz abdestillieren oder mit einem Lösungsmittelwechsel zu Petrolether das Lithiummethylmercaptid auszufällen und dann aufzuarbeiten, lieferten weit schlechtere Ergebnisse als die wässrige Aufarbeitung.

Eine gute Ausbeute an 116 wird erzielt, wenn der Ansatz kurz nach der Umsetzung des Anions mit Dimethyldisulfid wässrig aufgearbeitet wird (nach 15 - 20 min) und die anschließende Trocknungsphase der organischen Lösung nicht zu lange dauert (1 - 2 h über wasserfreiem Natriumsulfat rühren). Auf diese Weise läßt sich das Phosphonatoenamin innerhalb weniger Stunden ausgehend vom Aldehyd in guter Ausbeute darstellen.

2.4.2. Darstellung weiterer 1-Phosphonatoenamine

Nachdem die Darstellung von 116 in guter Ausbeute gelungen war, stand einer Ausweitung dieser einfachen Methode auf andere α -Amino-phosphonate nichts mehr im Wege.

Man geht von den aus den Aldehyden leicht zugänglichen α -Aminoalkyl-phosphonaten aus, die durch Deprotonierung und Umsetzung mit Dimethyldisulfid in die thermisch labilen Acyl-N,S-acetale übergeführt werden. Schon bei der Destillation im Vakuum spalten sie partiell Methylsulfid ab und bilden die 1-Phosphonatoenamine (Schema 12). Durch 45 minütiges Kochen unter Rückfluß im Vakuum läßt sich die Mercaptanabspaltung vor der Destillation vollständig erreichen und man erhält in guten Ausbeuten die Enaminophosphonate, die meist als E/Z-Gemische anfallen. Die Unterscheidung der Isomeren gelingt einfach mit der deutlich verschiedenen $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplung für die E- und Z-Form^{152,176-182} (Tabelle 9). Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht darin, daß man nicht nur vom korrespondierenden Aldehyd des Schemas 9

Tabelle 9: Darstellung von 1-Phosphonatoenaminen

(siehe Schema 12)

Amino- phos- phonate	Phospho- natoen- amine	R	R'	^z J _{HP} -Kopplung [Hz]		Ausbeute ^{b)} [%]
				E	Z	
<u>111</u>	<u>116</u>	H	Me	16.0 ^{a)}	39.0 ^{a)}	84
<u>112</u>	<u>117</u>	Me	Me	14.0	43.0	69
<u>124</u>	<u>129</u>	Me	-(CH ₂) ₄ -	14.2	38.5	76
<u>125</u>	<u>130</u>	Et	Me	13.5	42.0	76
<u>126</u>	<u>131</u>	i-Pr	Me	14.0	42.0	75
<u>127</u>	<u>132</u>	H ₂ C=CH-	Me	13.0	40.5	69
<u>128</u>	<u>133</u>	Ph	Me	15.5	40.0 ^{c)}	58
<u>134</u>	<u>135</u>	PhCH ₂ -	Me	13.3	42.5	64

a) die Literaturwerte¹⁵³ stimmen mit unseren nicht überein

b) destillierte Produkte c) im Rohprodukt eines Peterson-Olefinierungsansatz beobachtet

ausgehen muß: mit dem Baustein 119, n-Butyllithium und Alkylierungsmitteln sind in einer aufbauenden Variante weitere 1-Phosphonatoenamine zugänglich (Schema 13). Auf diese Weise wurden das Dienamin 112 und Verbindung 117 hergestellt. Da Aminophosphonate mit höherem Molekulargewicht bei der Destillation zu Zersetzung neigen, ist in diesen Fällen die schonende Destillation im Kugelrohrföfen angebracht. Die Verbindungen 134 und 135 konnten erst mit dieser thermisch

dem gewünschten Phosphonatoenamin 118 erhält man ein umgelagertes N,S-Acetal 136, das sich destillativ nur schwer abtrennen läßt (Schema 14; dieses Verhalten der Acyl-N,S-acetalphosphonate ist kein Einzelfall: Testversuche an 2-Ethyl-butyl- und Cyclohexylmethyl-1-dimethylaminophosphonaten führen ebenfalls zu Gemischen aus ungesättigtem und umgelagerten Produkt). Trotz zahlreicher Reinigungsversuche gelang es nicht, 136 analysenrein zu erhalten - unter den Arbeitsbedingungen entstehen nur Zersetzungsprodukte. Durch ^1H - und ^{13}C -Spektroskopie jedoch läßt sich 136 einwandfrei identifizieren (Bild 3), besonders der direkte Vergleich mit den Spektren von 113 untermauert die Struktur von 136. Eine deutliche Änderung tritt nur im N-Methylbereich auf: das Dublett von 113 bei 2.47 ppm, das 6 H-Atomen entspricht, schrumpft bei 136 auf ein Dublett mit 3 H-Atomen bei 2.46 ppm zusammen. Bei höherem Feld, im typischen S-Methylbereich, tritt bei 1.98 ppm ein 3 H-Atomen entsprechendes Singulett auf. Zusätzlich zeigt das Spektrum von 136 ein Multiplett bei 3.86 ppm (2 H-Atome), das der Methylengruppe des N,S-Acetals zuzuordnen ist.

Ähnlich sind die Verhältnisse im ^{13}C -NMR-Spektrum. Das intensitätsstarke Signal der N-Methylgruppe (42.8 ppm, d; 1.2 Hz) von 113 geht in ein viel intensitätsschwächeres Signal bei höherem Feld über (37.0 ppm, d; 1.3 Hz). Zwei Singulettts treten im Vergleich zum Spektrum von 113, das im Aufbau 136 sehr ähnlich ist, zusätzlich auf: ein Signal bei 14.0 ppm, es ist der S-Methylgruppe zuzuordnen, und ein Signal bei 63.3 ppm, das der Methylengruppe des N,S-Acetals entspricht.

Wie kann man das abweichende Verhalten des in 2-Stellung dialkylierten Acyl-N,S-acetalphosphonats erklären?

Es ist vernünftig, ein vorgelagertes Gleichgewicht zwischen N,S-Acetal und Acylimmoniumphosphonat anzunehmen (Schema 14), wie zahlreiche Beispiele von Orthoesterderivaten lehren¹⁸³⁻¹⁸⁶. Durch die Salzstruktur wird die C,H-Bindung am C2-Atom induktiv aktiviert. Im Vergleich zu den in 2-Stellung unverzweigten Aminophosphonaten des vorhergehenden Kapitels besitzt 113 an dieser Stelle eine zusätzliche Methylgruppe mit einem +I-Effekt, der die Acidität des H-Atoms etwas vermindert. Durch die, wenn auch geringfügig schlechter gewordenen Eliminierungsbedingungen für den Wasserstoff an C2 tritt nun eine Konkurrenzreaktion auf: unter 1,3-Hydridverschiebung kann sich das Immoniumsalz in ein stabileres Isomer umlagern - der Phosphor sollte das zunächst entstehende Immoniumsalz destabilisieren, das dann mit Methylmercaptid

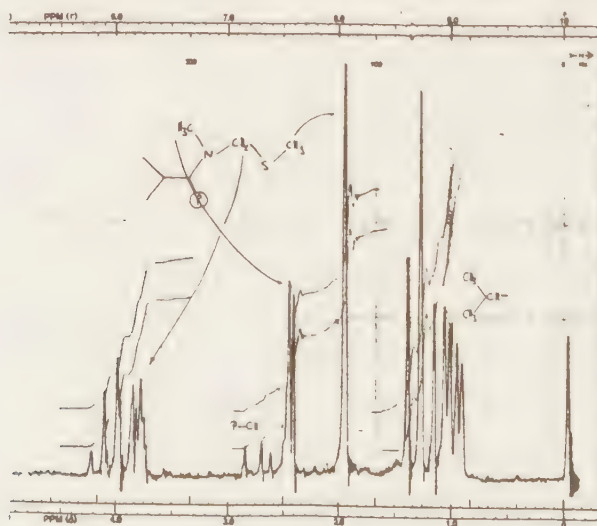
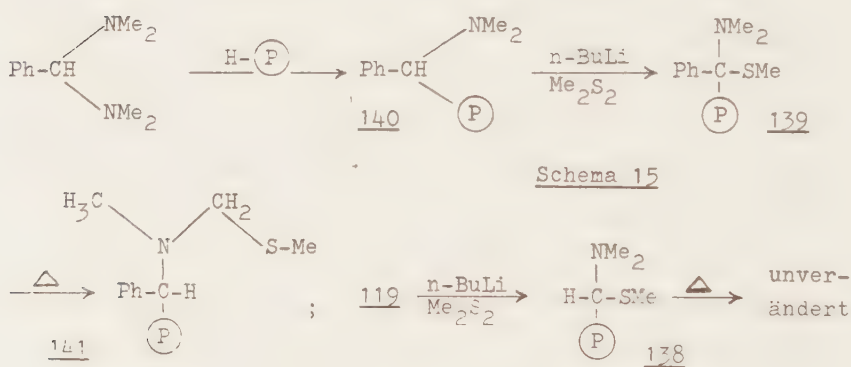


Bild 2

zum thermisch stabileren N,S-Acetal 136 abreagiert. Neben dieser 1,3-Hydridverschiebung ist allerdings auch ein Mechanismus denkbar, der über eine Azomethinylid-Zwischenstufe zu 136 führt. Ein solcher Fall ist kürzlich bei einem Pyrrolidin-immoniumsalz diskutiert worden³³⁰. Ein radikalischer Mechanismus scheidet aus, da hier das tert.-H-Atom an C2 bevorzugt vom Radikal abstrahiert werden sollte. In einem speziellen Fall wird die radikalische Umlagerung eines Cl-Atoms als sehr wahrscheinlich angesehen³²³.

Die Aufarbeitung eines 20 mmol-Ansatzes (Kochen unter Rückfluß, anschließende Destillation) lieferte das Phosphonatoenamin 112 in 36 %iger Ausbeute - daneben fällt das Umlagerungsprodukt 136 in 25 %iger Ausbeute an. Es wurde ein Versuch unternommen, die harten Abspaltungsbedingungen durch eine mildere Behandlung des Argi-N,S-acetalphosphonats zu ersetzen. Dabei sollte getestet werden, ob die Reaktion bei einem geringeren Angebot an thermischer Energie mehr in Richtung des gewünschten Produkts abläuft. Dazu wurde das Acetalphosphonat im Kugelrohrföfen bei 90 °C im Vakuum schonend destilliert und die Fraktionen ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen. Entsprechend den unterschiedlichen Siedepunkten der Substanzen erhält man drei Gemische mit wechselnden Anteilen der Komponenten. Bezogen auf eingesetztes 112 ergibt sich folgende Produktverteilung: den Hauptanteil mit 48 % stellt unverändertes Acetal 137, umgelagertes N,S-Acetal 136 ist zu etwa 21 % im Gemisch enthalten. Das gewünschte Phosphonatoenamin 118 tritt nur zu 11 % in der niedrigsiedenden Fraktion auf. Bei weniger hohen Temperaturen scheint die Umlagerung sogar begünstigt zu sein.

Die Methylmercaptoumlagerung gab Anlaß für parallele Untersuchungen an den N,S-Acetalen des Formylphosphonats 138 und des Benzylphosphonats 139. Diese Verbindungen haben keine Möglichkeit, durch 1,2-Eliminierung ein Enaminophosphonat zu bilden: sie sollten daher ausschließlich die an 137 beobachtete Umlagerung eingehen. Die Darstellung von 138 ge-



lingt in befriedigender Ausbeute, wenn man die Lösung des Anions von 119 in vorgelegtes, überschüssiges Dimethyldisulfid eintropft. Auf diese Weise verhindert man eine Ummetal-lierung zwischen 138 und noch nicht umgesetzten Anion 119. Das Produkt 138 wurde mehrmals ohne erkennbare Veränderung im Vakuum destilliert - es ist thermisch stabil. 139 läßt sich nicht in einer Eintopfreaktion aus Benzaldehyd, Dime-thylamin und Diethylphosphit darstellen. Man erhält in die-
sem Fall das Hydroxybenzylphosphonat, das mit dem Amin nicht

zum angestrebten Produkt weiterreagiert. Der entscheidende Schritt liegt darin, daß sich das Amin zuerst an den Aldehyd addiert¹⁵⁴. Man geht deshalb besser vom Benzaldehydaminal aus und setzt dieses mit Diethylphosphit zu 140 um. Durch Deprotonierung und nachfolgender Umsetzung mit Dimethyldisulfid läßt es sich leicht in das tetrasubstituierte Methan 139 überführen: (¹H-Spektrum des Rohprodukts) S-Me 2.25 ppm und NMe₂ 2.58 ppm. Die hochsiedende Fraktion der Destillation liefert 141 in 21 %iger Ausbeute. Die niedriger siedenden Fraktionen setzen sich aus Gemischen von 139 und 141 zusammen. Auf vollständige Überführung in 141 wurde kein Wert gelegt.

Das Verhalten bei thermischer Belastung der bisher betrachteten Acyl-N,S-acetalphosphonate wird demnach vom stabilisierenden Einfluß des Restes an C1 (R = Ph, Alkyl, H) - Voraussetzung für eine Dissoziation in Ionen - und der Acidität des H-Atoms in 2-Stellung geprägt.

Es wurde ein Versuch unternommen, den Einfluß der Aminkomponente auf die Umlagerung des Methylmercapto-Restes zu studieren. Leider waren die Experimente wenig erfolgreich. So lieferte das 1-Pyrrolidino-1-diethylphosphonato-2-methylpropan, eine mit 113 verwandte Verbindung, nach Metallierung und Umsetzung mit Dimethyldisulfid bei anschließender Aufarbeitung ein nicht identifiziertes Produktgemisch, das in untergeordnetem Maße auch die gewünschte ungesättigte Verbindung enthält.

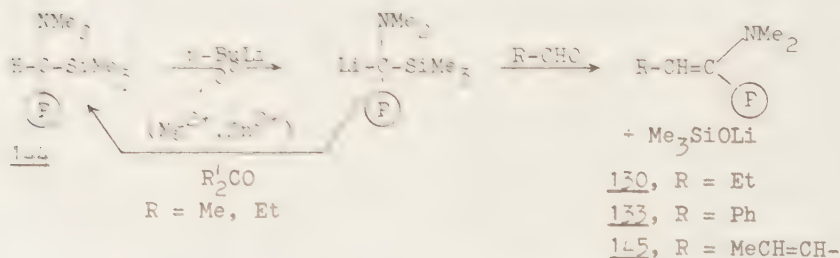
Betrachtet man die Ergebnisse der Methylmercaptanabspaltung aus in 2-Stellung dialkylierten Acyl-N,S-acetalphosphonaten,

er zeichnet sich als präparativ nutzbarer Weg zu den entsprechenden Phosphonatoenaminen ab.

2.5. Phosphonatoenamine durch Peterson-Olefinierung

Da die in 2-Stellung dialkylierten Phosphonatoenamine vielleicht doch noch präparativ einfach darstellen zu können, wurde ein Weg über die Peterson-Olefinierung¹⁸⁷ versucht. Corey und Court⁷⁷ setzten β -Trimethylsilyl-1-lithio-1-diethylphosphonato-methan mit Aldehyden und Ketonen um und stellten dabei fest, daß nur Peterson-Olefinierung eintritt.

Schema 16



Unter den basischen Reaktionsbedingungen ist die Silanolat-abspaltung eindeutig favorisiert.

Für unseren Zweck synthetisierten wir 112, das leicht durch Silylierung des Anions von 119 mit Trimethylchlorsilan zugänglich ist. Das Lithiumsalz läßt sich mit n-Butyllithium (1:1) in Tetrahydrofuran erzeugen und mit Aldehyden nach Peterson umsetzen (Schema 16). Die Reaktion des Anions mit Benzaldehyd liefert das erwartete 133 in 57 %iger Ausbeute.

Im Gegensatz zu anderen Darstellungsweisen von 133 (Lit. 153 und Kap. 2.4.2.) wird im Rohprodukt ein hoher Anteil des instabileren Isomeren ($E/Z \sim 1/1$) mit seiner typischen $^2J_{\text{CH}}$ -Kopplung von 40.0 Hz beobachtet. Die Destillation liefert das reine E-Isomere.

Auch Crotonaldehyd setzt sich mit dem Lithiumsalz von 133 in guter Ausbeute (76 %) zum Dienaminophosphonat 145 um.

Setzt man dagegen den leichter enolisierbaren Propionaldehyd ein, so erhält man ein Produkt (130)/Eduktgemisch im Verhältnis 6:4 (sehr grob NMR-spektroskopisch bestimmt). Der Aldehyd wird demnach vom Anion nicht nur nucleophil sondern auch als Base angegriffen.

Diese unerwünschte Nebenreaktion dominiert bei der Umsetzung des Anions mit enolisierbaren Ketonen, die ja den Zugang zu den in 2-Stellung dialkylierten Phosphonatsauerstoffs ermöglichen sollten. So liefert die Reaktion mit Aceton nur Reprotonierung, desgleichen erhält man mit Diäthylketon als Elektrophil (Schema 16).

Da die Reaktion aufgrund der geringeren Nucleophilie des Anions gegenüber Ketonen nicht in die gewünschte Reaktion läuft, kann man zweierlei versuchen: einmal die Elektrophilie des Ketons erhöhen, zum andern das Lithiumkation des Anions gegen kovalentere austauschen.

Lithiumkationen kann man auch als Lewis-Säure auffassen - die Komplexbildung mit dem Carbonylsauerstoff des Ketons kann nämlich zu einer erhöhten Elektrophilie der Carbonylgruppe führen¹⁸⁸⁻¹⁹². Ein entsprechendes Affinitätsverhältnis des Anions in Tetrahydrofuran/Lithiumbromid-Lösung mit

1,3-Dioxan-2-onid-haltigen Diethylketon-Tetrahydrofuran-Gemisch führte zu keinem Erfolg. Das reprotonierte Anion wird zu 78 % zurückgewonnen.

Um die Magnesium-organische Verbindung von 144 zu erhalten, wird das durch n-Butyllithium erhaltene Lithiumsalz mit wasserfreiem Magnesiumdibromid in etherischer Lösung umgesetzt. Diethylketon als Elektrophil führt auch hier nur zu Reprotonierung (Methyliodid wurde vor der wässrigen Aufarbeitung zur Kontrolle auf noch freies Anion zugesetzt). Die entsprechende Zink-organische Verbindung lässt sich analog mit wasserfreiem Zinkdichlorid darstellen. Die Umsetzung mit Diethylketon führt zu keinem neuen Ergebnis: es wird nur Edukt zurückerhalten.

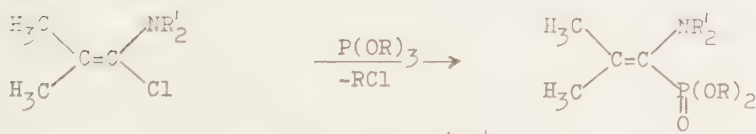
Die Nucleophilie des Anions von 144 kann nicht alleine die Ursache für die unbefriedigende Reaktion mit Ketonen sein. Vielmehr werden auch sterische Faktoren eine große Rolle beim Reaktionsablauf spielen. Zumal das anionische Zentrum durch drei raumfüllende Reste umgeben ist und das Keton im Vergleich zum Aldehyd neben geringerer Elektrophilie einen weiteren Substituenten am Reaktionszentrum besitzt.

Der Peterson-Methylierungsweg bietet somit keinen Zugang zu in 2-Stellung dialkylierten Phosphonatoenaminen.

2.2. Phosphonatoenamine über 1-Chlorenazine

Gut lassen sich die in 2-Stellung dialkylierten Phosphonatoenamine über die 1-Chlorenazine¹⁹³ herstellen, die man ausgehend von Carbonsäuren gewinnt, indem man über das

Säurechlorid das Säureamid herstellt, dieses phosgeniert und schließlich aus dem erhaltenen Immoniumchlorid Chlorwasserstoff zum Produkt eliminiert. Durch Erhitzen mit Trialkylphosphiten erhält man die in 2-Stellung dialkylierten Phosphonatoenamine (Schema 17). Da auf diesem Wege die in 2-Stellung monoalkylierten Verbindungen nicht dargestellt werden können - die entsprechenden 1-Chlorenamine lassen sich entgegen Literaturangaben¹⁹³ nicht gewinnen^{150,194} - ist diese Methode eine willkommene Ergänzung zum Acyl-N,S-acetalphosphonat-Weg. Leider ist bei dieser Synthese keine aufbauende Variante, wie sie der Peterson-Olefinierungsweg und der Acyl-N,S-acetalphosphonat-Weg bietet, möglich - mit dem Säureamid liegt die Struktur des Diethylphosphonato-



Schema 17

118: R=Et, R'=Me

143: R=Me, R'=Me

146: R=Et, R'=i-Pr

enamins schon fest. Die Reaktion selbst - das Chloratom wird durch Trialkylphosphit nucleophil substituiert - läuft über eine Ketenimmoniumstruktur als Zwischenstufe ab¹⁹⁶, an die sich Trialkylphosphit addiert. Nucleophile Substitution in der Alkoxygruppe am Phosphor durch Chlorid führt zum Endprodukt. Die Reaktion entspricht einer normaler Michaelis-Arbuzow-Reaktion¹³³.

In Voraussicht auf die folgenden Kapitel, die sich mit der Metallierung der Phosphonatoenamine beschäftigen, soll hier etwas über die Unterscheidbarkeit der Methylgruppen an der Doppelbindung gesagt werden. Als wertvolle Sonde erweist sich das ^{31}P -Atom im Molekül, das dank seiner zum Teil recht unterschiedlichen cis- und trans-Kopplung eine Aufklärung der Molekülgeometrie an der Doppelbindung erlaubt (Tabelle 10).

Tabelle 10: $^4J_{\text{PH}}$ - und $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten. [Hz]

	^1H		^{13}C	
	cis	trans	cis	trans
<u>118</u>	2.8	3	2.6	13.3
<u>143</u>	2.8	3.0	3.2	13.3
<u>146</u>	3.1	3.8	2.8	11.9

Das ^1H -NMR-Spektrum ist wegen der sehr geringen Differenz zwischen cis- und trans- $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplung wenig hilfreich. Die Zuordnung der Methylsignale im ^1H -Spektrum von 118 wird von deuterierten Verbindungen untermauert, die entsprechenden Signale von 143 sind in Analogie zu 118 zugeordnet worden (die Methylgruppe E-ständig zum Phosphor liegt bei höherem Feld als das Signal der Z-Methylgruppe). Die Unterscheidung der Methylsignale von 146 ist nur aufgrund der Größe der Kopplungskonstanten getroffen worden und deshalb mit Vorsicht zu behandeln.

Eine eindeutige Zuordnung zwischen E- und Z-Methylgruppe

erlaubt das ^{13}C -NMR-Spektrum. Die E - $^1\text{J}_{\text{CP}}$ -Kopplung bewegt sich zwischen 12 und 14 Hz, während das Kohlenstoffatom der Methylgruppe Z-ständig zum Phosphor mit etwa 3 Hz koppelt. Diese Werte entsprechen einer Großzahl der in den folgenden Kapiteln auftretenden Verbindungen.

3. Untersuchungen an deprotonierten 1-Amino-propenyl-phosphonaten

3.1 Metallierungen am 1-Dimethylamino-propenyl-diethyl-phosphonat

Die Titelverbindung 117 fällt bei der Darstellung über das entsprechende Acyl-N,S-acetalphosphonat als E/Z-Gemisch mit wechselnder Zusammensetzung an. Durch mehrmaliges Destillieren wird das reine E-Isomere erhalten. Die Unterscheidung zwischen E- und Z-ständiger Methylgruppe gelingt mit der NMR-spektroskopischen Methode. So beträgt die $^3\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung im Protonenspektrum 14.0 Hz für das dominierende E-Isomere - 43.0 Hz für das Z-Isomere. Im ^{13}C -NMR-Spektrum koppelt der Phosphor mit der E-ständigen Methylgruppe an der Doppelbindung zu 15.1 Hz; das entsprechende Signal für das Z-Isomere ist verdeckt.

Die Deprotonierung von 117 - zunächst an reinen E-Isomeren - ist mit verschiedenen Metallierungsmitteln möglich (Tabelle 11). Die durch tert.-Butanolat-kalium/n-Butanolat, tert.-Butyllithium oder Lithiumisopropylat erzeugten Anionen

liefern mit Methyljodid oder Trimethylchlorsilan (TMCS) α -substituierte Produkte, die wiederum E-Konfiguration aufweisen. Bemerkenswert ist die hohe Reinheit der Rohprodukte bei der Umsetzung mit Trimethylchlorsilan.

Die Deprotonierung mit n-Butyllithium erweist sich als weniger geeignet. Die Umsetzung mit Methyljodid liefert ein

Tabelle 11: Deprotonierungsversuche an 117

Base	Zeit	T [°C]	El	Ausb.	α	$\delta^a)$
n-BuLi/ t-BuOK	2h	-78	MeI	55%	15%	85%
n-BuLi	4h	-78	MeI	unvollständige Reaktion ^{b)}		
tert. BuLi	4h	-78	MeI	68%	22%	78%
tert. BuLi	4h	-78	TMCS	92% ^{c)}	-	100%
LDA	3h	0	TMCS	85% ^{c)}	-	100%

a) nur E-Isomere b) Anzeichen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für n-Butylgruppen c) Rohprodukt

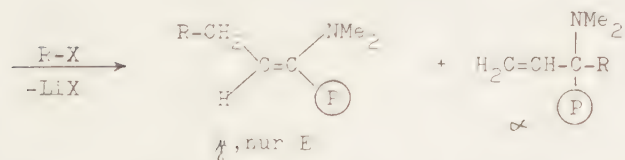
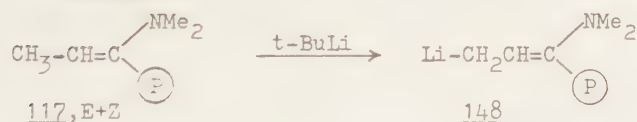
nicht trennbares Gemisch aus Edukt, 130, 147 und weiteren Substanzen. Wahrscheinlich kommt hier ein Nachteil der Phosphonatogruppe gegenüber anderen Phosphorgruppierungen zum Tragen: die größere Neigung zu Substitutionsreaktionen am Phosphoratom mit Basen^{20,198,266,267,282,283}. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt im Bereich von 0.8 - 1.2 ppm ein breites Signal - sehr wahrscheinlich handelt es sich um n- Butylgruppen -, das auf diese Art von Nebenreaktion hindeutet. Für die weiteren Untersuchungen an 117 wurde die Umsetzung

mit tert.-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei -78 °C als Standard-Deprotonierung gewählt.

3.1.1. Aufklärung der Konfiguration des 1-Dimethylamino- -1-diethylphosphonato-allylanions

Um eine Aussage über den Einfluß der Konfiguration an der Doppelbindung auf die Metallierbarkeit der topomeren Methylgruppen von E/Z-117 machen zu können, wird ein Isomerengemisch von 117 (E/Z = 59/41) deprotoniert und mit Elektrophilen umgesetzt (Schema 18). Die Deuterierung und Silylie-

Schema 18



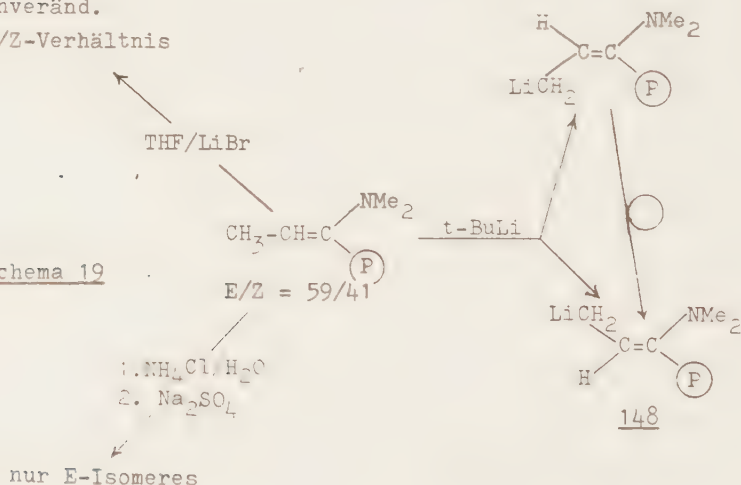
Nr.	R	X	α	δ	$^2J_{\text{PH}} [\text{Hz}]$	Ausb. [%]
149	Me ₃ Si	Cl	-	100	12.0	79
147	Me	I	32		12.5	63
130				70		
150	D	CD ₃ C	9		12.5	62
151				91		
152	Bu	I	-	100	12.2	70

nung des Anions 148 ergibt γ -substituierte Produkte, die nur E-konfiguriert sind. Eine Isomerisierung der Z-Form muß folglich stattgefunden haben. Es stellt sich die Frage, ob diese Umwandlung im anionischen Zustand erfolgt oder ob sie durch Aufarbeitung und Destillation hervorgerufen wird. Dazu wurden 0.1 g 117 (E/Z = 57/43) in 4 ml Tetrahydrofuran gelöst, 0.1 g Lithiumbromid zugesetzt und die Lösung NMR-spektroskopisch vermessen. Nach 3d hatte die Probe noch nahezu das gleiche Isomerenverhältnis: das Reaktionsmilieu vermag also keine Isomerisierung herbeizuführen (Schema 19).

unveränd.

E/Z-Verhältnis

Schema 19



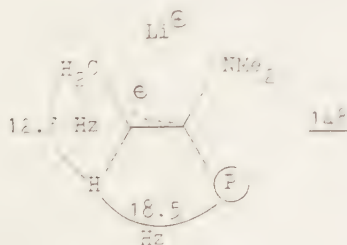
Schüttelt man aber eine Lösung von E/Z-117 mit verdünnter Ammoniumchloridlösung und trocknet anschließend über Natriumsulfat - das entspricht der normalen wässrigen Aufarbeitung -, dann zeigt das ^1H -NMR-Spektrum eine vollständige Isomerisierung zur E-Konfiguration an. Daß aber die Umwandlung im

anionischen Zustand zum E-Isomeren erfolgen muß, wird dadurch bewiesen, daß ein Ansatz von E/Z-117 nach Deprotonierung und Umsetzung mit Trimethylchlorsilan ohne anschließende wässrige Aufarbeitung eine Lösung von 149 in Tetrahydrofuran liefert, deren ^1H -NMR-Spektrum nur die Anwesenheit des E-Isomeren anzeigt.

Um mehr Information über die Natur des Anions zu bekommen, wurde dieses direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Eine Lösung des Anions 148 in Tetrahydrofuran, erzeugt aus einem Isomerengemisch im Verhältnis von E/Z = 70/30, weist im Vinylbereich (^1H -Spektrum) bei 6.12 ppm (d/t; J = 18.5/12.3 Hz) nur ein Signal auf, das dem E-Isomeren zuzuordnen ist. Die übrigen Signale sind verdeckt - Anzeichen für die Anwesenheit des Z-Allylanions fehlen. Die ^{13}C -NMR-Daten sind in Tabelle 12 enthalten - bisher wurde noch kein heterosubstituiertes Allylanion auf diese Weise untersucht, so daß geeignetes Vergleichsmaterial fehlt.

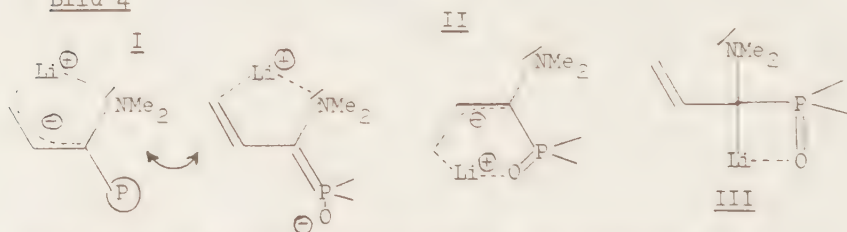
Tabelle 12: ^{13}C -NMR-Daten des Anions 148 und 117-E

	δ [ppm]	141.9	133.6	13.3	43.2	61.3	16.9
<u>117</u> -E	J [Hz]	123.1	32.1	15.1	-	5.6	5.9
	δ [ppm]	72.3	124.4	80.0	49.9	60.7	16.8
<u>148</u>	J [Hz]	262.9	35.3	15.3	9.2	2.1	1.0
		C1	C2	C3	N-CH ₃	O-CH ₂ -	OCH ₂ CH ₃



Die schon geäußerte Vermutung, daß die anfallenden π -substituierten E-Produkte von 117 von einem anionischen E-Vorläufer gebildet werden, bestätigt sich. Die vinylische $^3J_{PH}$ -Kopplung von 18.5 Hz des Anions 148 ist im Vergleich mit anderen Verbindungen (Schema 18 und Tabelle 9) als normale cis-Kopplung anzusehen. Die $^2J_{PO}$ -Kopplung von 148 und 117-E ist praktisch identisch (Tabelle 12). Dies ist um so erstaunlicher, weil die Umhybridisierung des C3-Atoms von sp^3 in Richtung sp^2 mit einer Zunahme der Kopplungskonstanten im Allylanion verbunden sein sollte, wie dies z.B. auch für $J_{CH}^{199-202}$ und J_{OC} -Kopplungen^{203,204} gilt. Von den in Bild 4

Bild 4



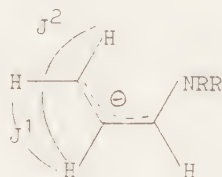
dargestellten Strukturvorschlägen zur anionischen Spezies entfällt II, wo in einem Sechsring das Lithiumkation vom Allylteil und der P=O-Gruppierung chelatisiert wird, aufgrund der beobachteten Kopplungskonstanten und der gefundenen Produktgeometrie. Eine derartige Struktur wird an einem Phosphonate- π -allylanion beobachtet²⁰⁵. Außerdem läßt sich von vornherein vermuten, daß sich der Donor cis und der Akzeptor trans zum Allylanionssystem einstellt^{4,12,206-208}. Struktur III - bei nichtallylischen Phosphonatanionen diskutiert^{205,209} - läßt nicht unbedingt Produkte mit strenger E-Konfiguration erwarten, da bei einem geringen

Doppelbindungscharakter zwischen C1 und C2 mit einer Rotation um diese Bindungsachse zu rechnen ist.

Um zwischen I und III mit Sicherheit unterscheiden zu können, muß man den Ort des Kations in etwa kennen. Die Vinylprotonen von 148 an C3 koppeln mit dem H-Atom an C2 mit 12.3 Hz - sie sind unter den Aufnahmebedingungen äquivalent.

Tabelle 13: $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstanten von einigen Allylanionen

M ⁺	R	R'	J ¹	J ²	$\bar{J}^{1,2}$	Lit.
K	Me	Ph	9.1	14.8	11.95	6
K	Me	Me	8.8	14.4	11.6	6
Li	NRR = H		8.6	15.2	11.9	210
K	Et	Et	11.6	17.6	14.6	6
Li	Carbazolyl		9	16	12 ^{a)}	211



a) beob. Wert

Die Rotation um die C2-C3-Bindung ist in der NMR-Zeitskala zu schnell, um zwischen einem $\uparrow$ - und einem $\uparrow'$ -H-Atom zu unterscheiden. Interessanterweise koppeln die Protonen an C2 und C3 der Kaliumsalze von Aminoallylanionen^{4,6}, denen eine ähnliche Struktur wie I in Bild 4 zukommt, mit einer gemittelten Kopplungskonstanten $\bar{J}^{1,2}$ (erhalten aus J^1 und J^2 der nicht-äquivalenten $\uparrow$ -Protonen, s. Tabelle 13), die im Falle der Methylanilino- und Dimethylamino-Verbindungen mit der beobachteten gemittelten Kopplung von 148 mit 12.3 Hz entspricht. Diese Argumentation wird durch Beobachtungen von Schouteeten und Julia²¹¹ unterstützt. Das Lithiumsalz des Carbazolyl-

allylanions zeigt unter normalen Aufnahmebedingungen ein Triplett für das β -H-Atom mit einer Kopplung von 12 Hz (Tabelle 15). Bei Temperaturerniedrigung werden die α -Protonen unterscheidbar, was zu einer Dublett/Dublett-Aufspaltung für das β -H-Signal führt. Ähnliche Untersuchungen wurden am Allyllithium angestellt, dessen AB_4 -Spektrum bei tiefen Temperaturen in ein AABBC-System übergeht²¹⁰.

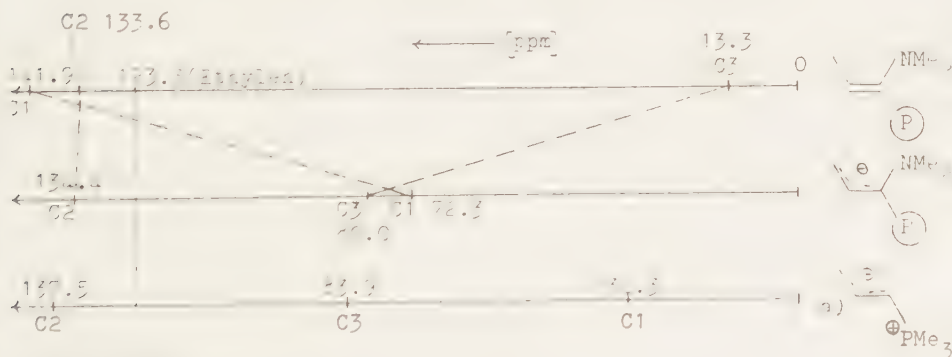
Das abweichende Verhalten der Diethylamino-Verbindung mit einer größeren mittleren Kopplung wird mit einer erhöhten π -Bindungsordnung zwischen C2-C3 und einer veränderten Kation-Anion-Wechselwirkung erklärt⁶.

Da die C-Atome im Allylteil von Aminallylsalzen als sp^2 -hybridisiert angesehen werden^{4,6}, kann man folgenden Schluß ziehen: die Kopplung von 7.0 Hz zwischen Vinyl-H-Atom und allylischer Methylgruppe (H₃C-CH=) des Vinylphosphonats 117 geht in eine von 12.5 Hz bei der konjugierten Base 128 über. Dies muß nach dem oben Gesagten mit einer Hybridisierung des C3-Atoms in Richtung sp^2 verbunden sein. Das Lithiumkation ist also ionisch und weniger kovalent gebunden. Eine sp^3 -Hybridisierung von C3 - das würde einem mehr kovalent gebundenen Lithium entsprechen - ist unwahrscheinlich, obwohl aufgrund von C_{1s}, C_{13s} -Betrachtungen an alkylsubstituierten Allyllithiumsalzen solche Verhältnisse im Spezialfall diskutiert werden können²¹².

Empfindliche Sonden für Elektronenrichtungsänderungen in C-Ketten sind ^{13}C -Atome. In Übereinstimmung mit der MO-Theorie absorbieren alle ungeraden C-Atome delokalisierte Verbindungen bei höherem Feld als die geradzahlig nummerierten.²¹³

Verantwortlich für den Hochfeldshift ist die Zunahme an π -Elektronendichte an den C-Atomen, wie sie bei Kohlenwasserstoffanionen^{212,213}, Enolaten^{214,215} und Phosphoryliden^{216,217} gegenüber den Vorläufern beobachtet wird.

Vergleicht man die in Tabelle 12 aufgeführten ^{13}C -NMR-Werte von 117 mit denen des Anions 148, so fällt auf, daß die größten Änderungen in der chemischen Verschiebung im Allylteil auftreten, während die Ethoxy- und Aminomethylgruppen kaum Unterschiede in der Lage der Signale aufweisen. In Bild 5 sind die ^{13}C -NMR-Daten des Allylteils von Vorläufer 117 und Anion 148 schematisch wiedergegeben. Die darun-



a) Lit. 218

Bild 5

ter aufgeführten Werte für das Trimethylallylidenphosphoran²¹⁸ sollen - wenn auch mit Vorsicht - dem Vergleich dienen, da es zur Zeit keine ^{13}C -Daten von phosphorsubstituierten Allylanionen gibt. Die auffälligsten Änderungen in der chemischen Verschiebung treten an C1 und C3 auf. Die Lage

von C2 bleibt im Spektrum erwartungsgemäß nahezu unverändert²¹³.

C1 erfährt einen kräftigen Hochfeldshift von 69.6 ppm, gleichzeitig wird eine Zunahme der Kopplungskonstanten um 85.4 Hz beobachtet, was durch eine Verkürzung der Bindungslänge zum Phosphor verbunden mit einer Erhöhung des s-Anteils an der C-P-Bindung zu erklären ist^{216,209}. Wenn man davon ausgeht, daß die Einbringung einer negativen Ladungseinheit in ein p-Orbital eines sp^2 -hybridisierten C-Atoms dessen Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum um 150 - 160 ppm nach hohem Feld verschiebt²¹⁴, so würde dies für das C1-Atom eine Elektronendichtezunahme von ungefähr einer halben Ladungseinheit ausmachen. Die Änderung der chemischen Verschiebung von C3 ist nicht so leicht zu diskutieren, da mit der Deprotonierung eine Hybridisierungsänderung in Richtung sp^2 verbunden ist. Hilft man sich mit dem C3-Wert der Verbindung 145 (130 ppm, $\text{MeCH}=\underline{\text{CH}}-\text{CH}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{PO}(\text{OEt})_2$), so müßte man dem C3-Atom des Anions einen Elektronendichtezuwachs von etwa $1/3$ Elektron zuschreiben. In Wirklichkeit dürfte dies weniger sein, da der C3-Vergleichswert von 145 sicherlich bei zu tiefem Feld liegt. C1 und C3 von 148 liegen im ^{13}C -NMR-Spektrum relativ eng beieinander. Berücksichtigt man jedoch induktive und mesomere Effekte der Substituenten an C1, so muß eine höhere Elektronendichte an diesem Zentrum vorgegeben werden, als sich nach dem ^{13}C -Wert zunächst vermuten läßt. Oder anders ausgedrückt: die Elektronendichteverteilung im Allylanion 148 hat in α -Stellung zum Phosphor ein Maximum.

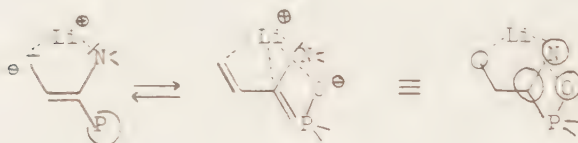
Das Signal von C3 des Anions 148 weist eine nicht auflösungsbedingte Linienverbreiterung auf, die auf die Nähe

des Lithiumkations mit seinem Quadrupolmoment hindeutet, wie es bisweilen an Lithiumsalzen beobachtet wird²¹⁹. Die schon aus den Daten des ^1H -Spektrums gefolgerte sp^2 -Hybridisierung des C3-Atoms von 148 wird durch das ^{13}C -NMR erneut befestet: eine lithiierte allylische Methylgruppe mit angenommener sp^2 -Hybridisierung liegt bei hohem Feld im Bereich von vinylischen Methylgruppen (24 und 28 ppm)²¹². Im Vergleich dazu kommt das Signal für die endständigen C-Atome des Allyllithiums bei 51.2 ppm, also bei viel tieferem Feld²⁰².

Ein Vergleich des Anions 148 mit dem salzfreien Allylidenphosphoran soll hier nur unter Vorbehalt gezogen werden, da beide Spezies von Natur aus zu verschieden sind. Die Elektronendichten an C2 und C3 sind aufgrund der ^{13}C -Daten durchaus ähnlich, während die C1-Atome mit 40 ppm beträchtlich auseinanderliegen. Berücksichtigt man jedoch, daß das Phosphoran in α -Stellung unsubstituiert vorliegt, während 148 hier durch eine Dimethylaminogruppe substituiert ist, so muß man einen höheren Wert für die chemische Verschiebung des C1 des Phosphorans annehmen, um vergleichbare Verhältnisse zu bekommen.

Abschließend zu diesem Kapitel sollen die widersprüchlichen Befunde zusammengefaßt werden. Die beobachtete mittlere Kopplungskonstante (J_{HH}^{42}) belegt einen niedrigen Doppelbindungscharakter zwischen C2 und C3 des Anions 148, der zu einer schnellen Rotation um diese Bindung führt. Die im ^{13}C -Spektrum auftretende Linienverbreiterung für C3 unterstützt diesen Befund, da sie den Aufenthaltsort des Kations in der Nähe von C3 wahrscheinlich macht. Da das Lithiumkation bestrebt ist, sich an einem Zentrum mit hoher Elektronendichte aufzuhalten, muß man auch hier in Übereinstimmung mit dem ^1H -NMR-Ergebnis eine anionische Spezies

mit niedrigem Doppelbindungscharakter zwischen C2 und C3 annehmen. Im krassen Gegensatz zu dieser Struktur steht das durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie beobachtete Elektronendichtemaximum an C1 ebenso wie die große $^1\text{J}_{\text{CP}}$ -Kopplung, die einen hohen Doppelbindungscharakter zwischen C2 und C3 voraussetzen. Da die konträren Befunde das Vorliegen eines einseitlichen Ionenpaares unwahrscheinlich machen, ist es vernünftig, zwei im schnellen Gleichgewicht stehende Spezies anzunehmen. Die abgebildeten untenstehenden Strukturen werden allen Befunden gerecht: eine rotierende Kontaktespezies befindet sich im Gleichgewicht mit einem Lithiumsalz, das unter PO-Mitwirkung koordiniert wird.



3.1.2. Betrachtungen zur Regioselektivität

Mit der genaueren Vorstellung über die Natur des Anions 1.5 wird die Diskussion der Regioselektivität Elektrophilen gegenüber erleichtert. Enaminoanionen von Ketonen reagieren auch mit kleinen Elektrophilen wie Methyljodid und Deuteriumoxid selektiv in 3-Stellung. Würde der Aminstickstoff des Anions 1.5 die elektronische Seite der Regioselektivität bestimmen, so sollte man nur α -substituierte Produkte von 1.7 erwarten. Da aber der Phosphor die Elektronendichteverteilung im Allylteil prägt, ist zunächst mit

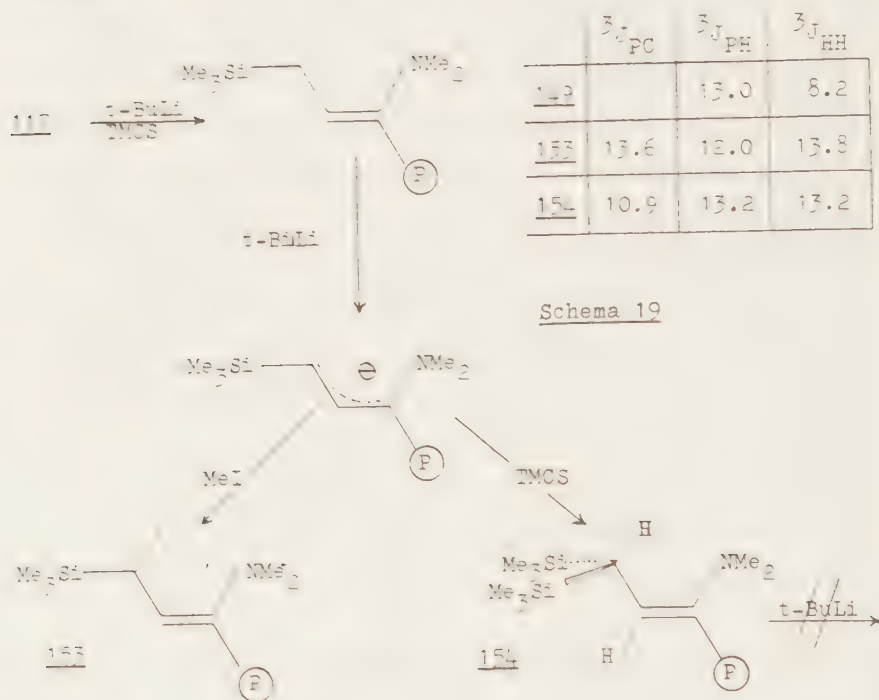
α -Angriff zu rechnen. Wie in der Einleitung schon beschrieben, sind in 1-Stellung substituierte Allylanionen von Vinyl- und Allylphosphorverbindungen für eine Umsetzung in α -Position von vornherein benachteiligt.

Dies wird auch durch die Ergebnisse in Schema 18 bestätigt: die kleinen Elektrophile wie Deuteromethanol und Methyliodid liefern nur in untergeordnetem Maße 1-Angriff (D^+ 9%, MeI 22%), der nicht auf den elektronischen Einfluß des Stickstoffs zurückzuführen ist. Vielmehr spielt die sterische Abschirmung der 1-Stellung im Allylteil die ausschlaggebende Rolle, die mit zunehmender Elektrophilgröße die Regioselektivität allein bestimmt. So erhält man mit Trimethylchlorsilan und n-Butyliodid nur die β -Substitutionsprodukte 149 und 152 (Schema 18).

3.1.2.1. 3-Silyliertes Amino-phosphonato-allylanion

Die Einführung einer Silylgruppe in 3-Stellung von 117 sollte für dessen Anion Elektrophilen gegenüber regioselektive Konsequenzen zeigen. Bekanntlich dirigieren Lithiumsalze von 1-Silylallylanionen aufgrund sterischer Faktoren Elektrophile bevorzugt in 3-Stellung^{220,221}. Das silylierte Anion von 149 sollte deshalb im Vergleich zum unsilylierten von 117 erhöhten 1-Angriff mit Elektrophilen zeigen, da die 3-Stellung im Vergleich zur 1-Position sterisch anspruchsvoller geworden ist. Mit Trimethylchlorsilan erhält man - wie schon bei der Monosilylierung von 117 - nur 3-Angriff (Schema 19). Methyliodid, ein Elektrophil, das mit

dem Anion 147 immerhin über 20% 1-Angriff liefert, reagiert



regioselektiv nur in β -Stellung. Die zunächst vermutete Verstärkung des Trends zum 1-Angriff bestätigt sich nicht. Ähnliches wird von Phosphoroxoliphosphaten berichtet (Tabelle 1), wo die Einführung einer Silylgruppe in β -Stellung zu einer Änderung der Regioselektivität von reinem α -Angriff zu α/β -Produktmischungen (1:1) mit Alkylhalogeniden führt¹²⁰. Eine Erklärung für das ungewöhnliche Verhalten solcher β -silylierter Allylanionen steht aus.

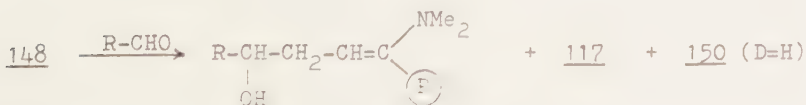
Die Produkte 153 und 154 weisen an der Doppelbindung nur E-Konfiguration auf. Die im Vergleich zu 149 vergrößerte

$^3J_{HH}$ -Kopplung (Schema 19) des Vinylprotons deutet auf eine gehinderte Rotation um C2-C3 hin, da normalerweise die Kopplung zwischen 4 und 10 Hz beträgt²²². Durch sterische Wechselwirkung wird das Methinproton zum vicinalen vinylischen Wasserstoffatom in einem Diederwinkel von ungefähr 180° fixiert, was nach der Karplus-Conroy-Kurve zu einer Vergrößerung der Kopplung führt²²³.

Versuche, die disilylierte Verbindung 154 erneut zu deprotonieren und mit Trimethylchlorsilan umzusetzen - hier sollte ein 1-Angriff bei aller gebotener Skepsis wahrscheinlicher sein - scheiterten. Der im Eintopfverfahren ausgehend von 117 durchgeführte Versuch lieferte in der Hauptsache disilyliertes Produkt 154, daneben eine nicht identifizierte Verbindung, die einem Isomeren von 154 mit Silylgruppen in 1- und 3-Stellung entsprechen könnte. Ein dreifach silyliertes Produkt kann ausgeschlossen werden.

3.1.3. Umsetzungen mit Carbonylverbindungen

Die Umsetzung des Anions 148 mit Benzaldehyd führt zu einem Rohprodukt, das sich nach ^1H -NMR-spektroskopischen Befunden



Schema 20 R = Ph, 155; R = Et o.Nr.

als 4-Substitutionsprodukt von 117 o.Nr. 155.

Anzeichen für einen α -Angriff der Carbonylverbindung zu einem Wittig-Horner-Produkt können nicht gefunden werden. Die destillative Aufarbeitung des 4-Hydroxy-4-phenyl-enaminophosphonats 155 führt nicht zur Isolierung der Verbindung. Ein Teil des Kolbeninhalts geht vielmehr unter Zersetzung über, da die typischen Signale der 4-Hydroxyverbindung 155 im NMR-Spektrum des Destillats fehlen. Aufgrund mehrerer Signale im N-Methylbereich des Spektrums kann man davon ausgehen, daß das Destillat aus einigen Verbindungen besteht, deren Auftrennung nicht gelang.

Die Umsetzung des Anions 148 mit enolisierbarem Propionaldehyd liefert noch ungenauere, in Zahlen nicht angebbare Ergebnisse. Neben wenig 4-Hydroxyverbindung findet sich noch ein Großteil Edukt 117 und α -Reprotonierungsprodukt 150 im Reaktionsgemisch (Verhältnisse nicht bestimmbar).

Im Gegensatz zu Lithiumkationen bevorzugen mehr kovalent gebundene Metallionen wie Mg^{2+} , Zn^{2+} etc. in Allylanionen den Vinylogangriff durch das Elektrophil^{1,12,22-24,26,263}.

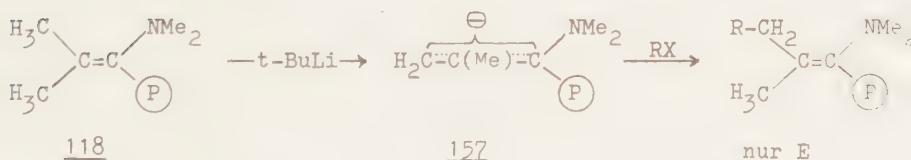
Ein Kationenaustausch von Li^+ gegen Mg^{2+} wurde deshalb mit der Überlegung einer Regioselektivitätsumkehr in Erwägung gezogen, da die Produkte eines α -Angriffs mit Carbonylverbindungen - 2-Aminobutadiene - präparativ wesentlich interessanter als die des β -Angriffs sind.

Das aus 148 durch Umsetzung mit Magnesiumdibromid erzeugte Magnesium-allylsalz führte mit Benzaldehyd zu keinem positiven Ergebnis. Anteile an α/β -reprotoniertem Produkt im Destillat deuten auf eine stark verminderte Reaktivität

der Magnesium-organischen Verbindung hin, da trotz langer Reaktionsdauer (über Nacht bei Raumtemperatur, 1h Kochen unter Rückfluß) noch Anion zum Zeitpunkt der wässrigen Aufarbeitung vorhanden gewesen sein muß. Nichts deutet auf 1-Angriff hin.

3.2. Deprotonierungen am 1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-isobuten - System

Die Titelverbindung 118 läßt sich in befriedigender Weise - im Unterschied zu 117 des vorhergehenden Kapitels - nur mit tert.-Butyllithium bei tiefen Temperaturen deprotonieren und mit Elektrophilen umsetzen (Schema 21, Tabelle 14). Mit Lithiumdiisopropylamid als Base treten bei 0 °C



Schema 21

Tabelle 14: Metallierungsversuche an 118

Base	Zeit	T [°C]	El	Ausb [%]
LDA	2h	0	TMCS	10
LDA	2h	0	MeI	13
t-BuLi	3.5h	-76	TMCS	21
t-BuLi	3.5h	-76	MeI	21

hohe Verluste durch Verharzung auf, außerdem enthält das in geringer Menge anfallende Destillat noch größere Anteile an Edukt. Die Umsetzung des Anions 157 mit Methyljodid oder Trimethylchlorsilan liefert von den drei theoretisch möglichen Isomeren (α , μ - und μ' -Produkt) nur das in β -Stellung substituierte E-Produkt. Hier deutet sich schon zweierlei an: die strenge Produktgeometrie (E) weist auf eine E-Konfiguration des Anions 157 hin, außerdem reagiert 157 mit Methyljodid hoch selektiv in β -Stellung, während das Anion 148 mit demselben Elektrophil ein α/μ -Isomerengemisch liefert.

3.2.1. Monalkylierungen des 1-Dimethylamino-1'-diethylphosphonato-2-methylallylanions

Das mit tert.-Butyllithium erzeugte Allylanion 157 wurde zur Abschätzung der Nucleophilie mit einer Reihe von Alkylierungsmitteln umgesetzt (Schema 21, Tabelle 15). Es werden ausnahmslos nur μ -alkylierte Produkte mit E-Konfiguration an der Doppelbindung erhalten. Primäre Iodide und Bromide sowie Trimethylchlorsilan reagieren mit dem Anion 157 ausgezeichnet. Schlecht dagegen verläuft die Reaktion mit primären Chloriden und sekundären Bromiden - das tertiäre Butyljodid reagiert als Alkylierungsmittel überhaupt nicht mehr. Man erhält in solchen Fällen hauptsächlich Reprotonierung, die sich durch den ausgeprägten basischen Charakter von 157 erklärt.

Sehr anschaulich wird der selektive nucleophile Angriff

Tabelle 15: Alkylierungen an 157 (Schema 21)

Nr.	R	X	Ausb. %	$^3J_{\text{PCCCH}_3}$	$^3J_{\text{PCCCH}_3-\text{R}}$
<u>156</u>	Me_2Si	Cl	81	2.8	11.8
<u>158</u>	Me	I	84	3.0	12.5
<u>159</u>	Et	I	76	3.3	12.0
<u>160</u>	n-Bu	Br	83	3.1	12.1
	n-Bu	Cl	4 ^{a)}		
<u>161</u>	Ph-CH_2-	Br	71	3.0	11.9
<u>162</u>	n-Pent	Br	72	2.7	12.2
<u>163</u>	n-Hex	Br	80	2.6	12.2
<u>164</u>	n-Oct	Br	78	3.3	12.2
<u>165</u>	Allyl	Br	90	3.0	12.2
<u>166</u>	HC=C(CH_2-	Br	85	3.3	12.1
<u>167</u>	$\text{Cl-(CH}_2)_5$	Br	71	2.9	12.0
<u>168</u>	i-Pr	I	85	3.3	12.3
	i-Pr	Br	86 ^{a)}		
	t-Bu	I	0		

a) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt

bei der Umsetzung von 157 mit 1,3-Chlorbrompropan demonstriert. In guter Ausbeute erhält man nur das ω -Chlorpro-

dukt 167. Bemerkenswert ist auch die Umsetzung mit Brompropin, die in sehr guter Ausbeute zum Alkylierungsprodukt 166 führt, obwohl sich ein saures Methinproton zur Reprotonierung von 157 anbietet.

Vergleicht man die Ergebnisse von Tabelle 15 mit Alkylierungsreaktionen an Aminoallylsalzen, so ist eine geringere Nucleophilie der Phosphonatoenaminanionen festzustellen¹⁹⁵. Eine entsprechende Abstufung der Nucleophilie von Phosphonatoallylanionen mit verschiedenen Alkylierungsmitteln ist bisher nicht durchgeführt worden, da in erster Linie Umsetzungen mit Carbonylverbindungen zu Olefinen interessieren (Tabellen 1-5). Die unter präparativem Aspekt in einer neueren Arbeit durchgeführten Alkylierungen an Siloxyallylphosphondiamidanionen¹⁹⁷ mit primären Iodiden und Bromiden sowie Benylchlorid lassen hinsichtlich der Nucleophilie keinen Vorteil über Phosphonato-amino-allylanionen erkennen.

3.2.2. ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung des Allylanions

Die Struktur der Monoalkylierungsprodukte - alle streng E-konfiguriert - ist schon ein gutes Indiz für die Geometrie des Allylanions 157. Dieser indirekte Schluß von der Produktkonfiguration auf die Natur des Anions ist auch bei anderen Heteroallylanionen angestellt worden^{211,232-244}.

Die Konfiguration des Anions 157 läßt sich nicht aus den ¹³C-NMR-Daten festlegen, da eine typische Phosphorkopplung zu C3 fehlt (Tabelle 16). Im Vorgriff auf das nächste

Kapitel kann sie schon hier als E-konfiguriert angesehen werden.

Tabelle 16: ^{13}C -NMR-Daten von 118 und 157

	C1	C2	C3-E	C3-Z	OCH_2	OCH_2CH_2	NCH_3
<u>118</u> (ppm)	135.2	149.9	21.4	20.8	60.5	16.5	13.3
J (Hz)	131.0	37.9	13.3	2.6	5.8	6.2	-
<u>157</u> (ppm)	29.8	141.8	83.3 ^{a)}	24.5	59.8	16.8	15.3
J (Hz)	269.8	36.5	-	-	4.8	8.5	5.9

a) Signal stark verbreitert

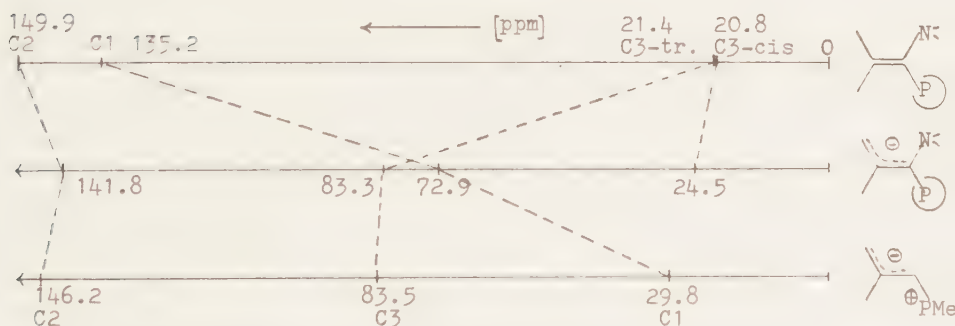


Bild 6

Die in Tabelle 16 aufgeführten ^{13}C -NMR-Daten der Stammverbindung 118 und der korrespondierenden Base 157 weisen an den weniger von einer Elektronendichteänderung betroffenen C-Atomen nur geringe Unterschiede in der chemischen Verschiebung auf (Ethoxy- und Methylaminogruppen). Wie schon

beim Anion 148 beobachtet wurde, treten die gravierenden Änderungen an C1 und C3 im Allylanionenteil des Moleküls auf (Bild 6). Die chemischen Verschiebungen für diese Kohlenstoffatome sind den Werten von 148 ähnlich (148: C1 72.3 ppm, C3 80.0 ppm), was eine gleichartige Elektronendichteverteilung nahelegt. Es ist daher vernünftig, dem Anion 157 Phosphonatoallylanioncharakter zuzusprechen, wie es auch der direkte Vergleich mit dem entsprechenden Allylidphosphoran 218 verlangt.

Auf eine weitergehende Diskussion, die schon bei 148 geführt wurde, soll hier verzichtet werden.

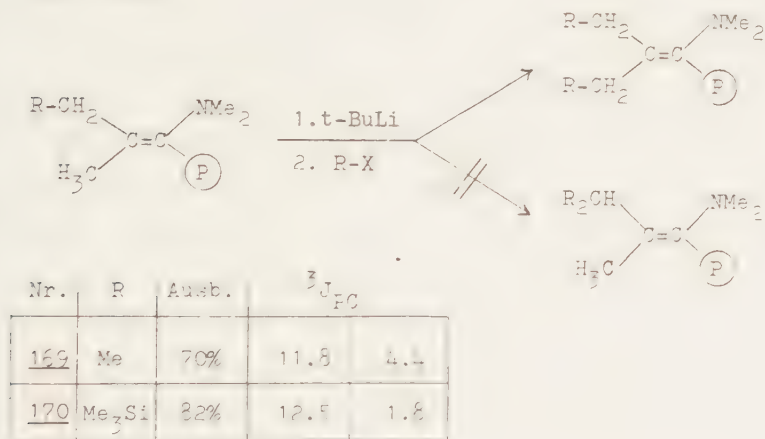
Die Stabilität des Anions 157 ist wirklich geringer als die von 148. Das NMR-Spektrum mußte bei einer Temperatur von -50°C aufgenommen werden, da bei Raumtemperatur im Gegensatz zum Anion 148 völlige Zersetzung eintritt. Die herabgesetzte Stabilität kann durch veränderte sterische Wechselwirkungen, die die Planarität des Allylteils wie auch die Einstellung des Stickstoffs zum Kation beeinträchtigen können, im Molekül verursacht werden, was zu einer Energieerhöhung des Anions führen muß. Eine weitergehende Diskussion dieses Problems wird im Kapitel "Hydrolyse" behandelt.

3.2.3. Bisalkylierungen am N-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-isobuten

Deprotonierungsversuche an 118 führen zu keiner Konkurrenz der diastereotopen Methylgruppen. Über ein einheitliches

anionisches Zwischenprodukt wird bei nachfolgender Alkylierung nur das E-Isomere erhalten. Es stellt sich somit die Frage, wie sich ein in 2-Stellung unsymmetrisch alkylsubstituiertes Vinylphosphonat bei erneuter Deprotonierung verhält: wo wird die Base angreifen und wie steht es mit der Regioselektivität des gebildeten Anions?

Schema 22



Die Deprotonierung von E-158 (R=Me) mit tert.-Butyllithium und nachfolgender Umsetzung mit Methyljodid führt zu 169 (Schema 22). Demnach muß nur die Methylgruppe Z zum Phosphor deprotoniert worden sein, denn nur dieses Anion ermöglicht ein an C2 symmetrisches Produkt. Hinweise auf eine Metallierung der E-ständigen Methylengruppe sowie 1-Angriff des Elektrophils fehlen.

Man könnte den Verlauf dieser Reaktion mit dem thermody-

namischen Aciditätsunterschied von Methyl- und Methylen-
gruppe in Verbindung bringen, wobei die Anionisierung der
Methylgruppe bevorzugt sein sollte. Aus diesem Grund wurde
156-E ($R=Me_2Si$) mit tert. Butyllithium deprotoniert und mit
Trimethylchlorsilan umgesetzt (Schema 22). Wiederum entsteht
allein das 3,3-disubstituierte Produkt 170, obwohl eine
Anionisierung der E-Silylmethylengruppe durchaus zu er-
warten gewesen wäre, da Silicium in α -Stellung negative La-
dungen stabilisiert^{157, 215-218}. Demnach wird nicht das ther-
modynamisch stabilere Anion gebildet, vielmehr muß die Depro-
tonierung kinetisch kontrolliert ablaufen. Um diese Vermutung
zu bestätigen, wurde in einem Parallelversuch ein Reaktions-
ansatz von metallisiertem 156-E vor der Zugabe des Elektro-
phils von $-78^\circ C$ auf Raumtemperatur aufgewärmt und dann mit
Trimethylchlorsilan in der Hoffnung umgesetzt, daß sich we-
nigstens ein Teil der Anionen bei höherer Temperatur zum
Silicium-stabilisierten Anion ummetalliert und sich dann als
3,3-disilyliertes Produkt zu erkennen gibt. Es entsteht wie-
derum nur 170 (82%).

Der Mechanismus der Anionisierung ist folglich mit kineti-
schen und thermodynamischen Betrachtungen allein nicht auf-
zuklären, vielmehr muß vermutet werden, daß noch ein wei-
terer Faktor die Metallierung bestimmt.

5.5.5. Untersuchungen zum Reaktionsablauf

Die Richtung der Zweitmetallierung an 153 und 149 dem
Einfluß der schon vorhandenen Methyl- oder Silylgruppe

unterworfen sein kann, ist es vorteilhaft, zur Aufklärung des Reaktionsablauf Deuterierungsversuche am Grundkörper 118 durchzuführen, da dann solche Effekte nicht auftreten können. Es galt, ein Deuterierungsmittel zu finden, das nur in α -Stellung angreift. Gemische von α/β -deuterierten Produkten lassen sich destillativ nicht trennen und sind deshalb für weitere Untersuchungen ungeeignet. Nur Deutero-

Schema 23

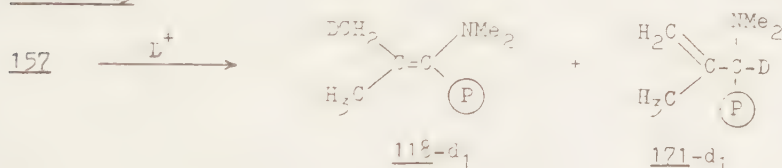


Tabelle 17: Deuterierungs- und Reprotonierungsversuche
an 157 bei -78 °C

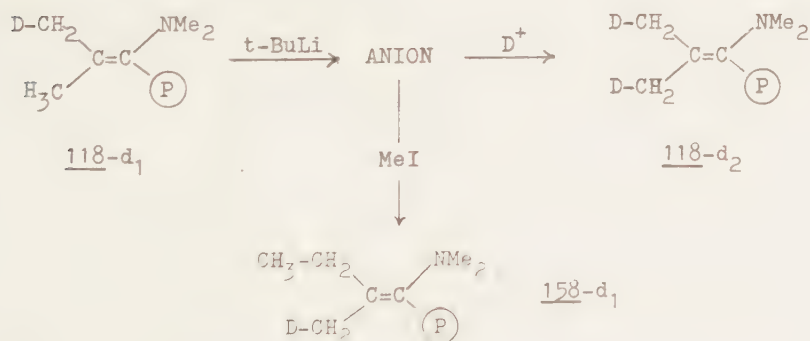
H ⁺ /D ⁺	α	β	Ausb. %
CD ₃ OD	74	26	77
H ₂ SO ₄	50	50	-
D ₂ O	55	45	-
CD ₃ CN	33	77	-
CCl ₄	0	100	10

chloroform erfüllt diese Bedingung: in mäßiger Ausbeute erhält man β -deuteriertes 118 (Schema 23, Tabelle 17). Leider sind sowohl im ¹H- wie im ¹³C-NMR-Spektrum keine Deuterium-

erwartet ein 3,3-dideuteriertes Produkt. Eine Deuteriumkopplung von 118-d₂ im ¹H-Spektrum wird wiederum nicht beobachtet, aber aufgrund des Protonenverhältnisses der deutero-Methylgruppen von 2 : 2 scheint die Struktur von 118-d₂ einigermaßen gesichert (Schema 24, Bild 7).

Die Methylierung des Anions von 118-d₁ unterstreicht die Vorliebe der Base für jungfräuliche Methylgruppen. Das ¹H-NMR-Spektrum der erhaltenen Verbindung 158-d₁ weist eine intakte Ethylgruppe auf und ist mit der undeuterierten Verbindung 158 bis auf das Integrationsverhältnis der Methyl-

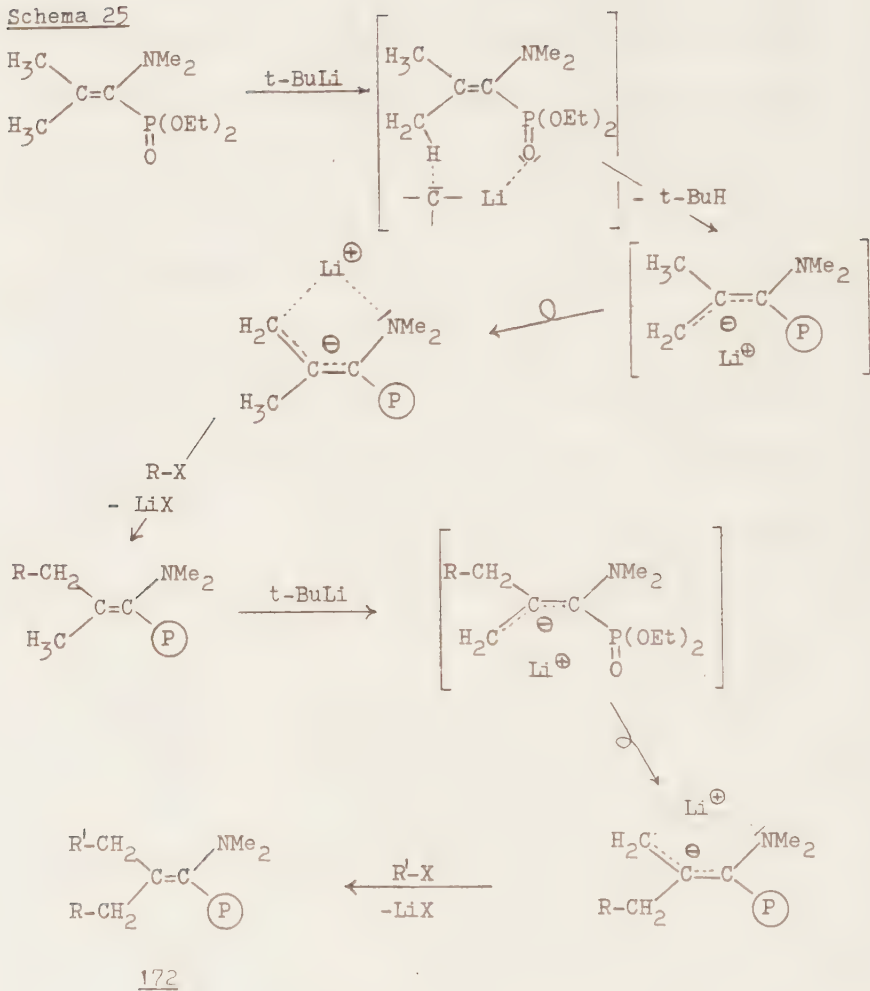
Schema 24



gruppe in 2-Stellung identisch. Im deuterierten Fall sind also 2 Protonen - im anderen entspricht die Integration 3 Protonen. Anhaltspunkte für eine Deuteriumkopplung sind weder im ¹H- noch im ¹³C-NMR-Spektrum vorhanden.

Wie läßt sich das eigentümliche Verhalten von 118 bei zweifacher Substitution erklären? Da sterische und elektronische Effekte

Schema 25



172

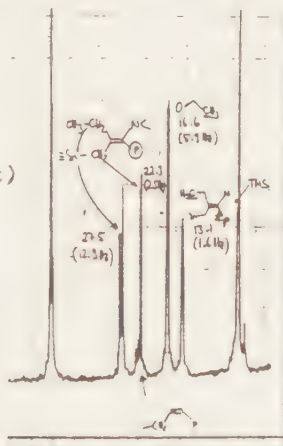
Nr.	R	R'	δ_{CH_2}	$^3\text{J}_{\text{PC}}$	δ_{CH_2}	$^3\text{J}_{\text{PC}}$	δ_{CH_3}	$^4\text{J}_{\text{PC}}$
172-E	Me	Me_3Si	22.8	12.1	27.1	3.6	13.3	1.0
172-Z	Me_3Si	Me	22.9	2.5	27.6	12.9	13.1	1.0

der zuerst eingeführten Reste nicht den Reaktionsablauf bestimmen, kann der Schlüssel zu dessen Verständnis nur in einer regioselektiven Deprotonierung mit anschließender Umlagerung des Anions liegen (Schema 25). Die Z-Methylgruppe muß - wie das Ergebnis der Zweitdeuterierung zeigt - von der Base zunächst anionisiert werden. Dabei kommt der Phosphonatgruppierung eine Lithiumorganyl-aktivierende Funktion zu, wie sie auch in Gegenwart von Hexamethylphosphorsäuretri- amid beobachtet wird. Der kinetische Effekt läßt sich in der

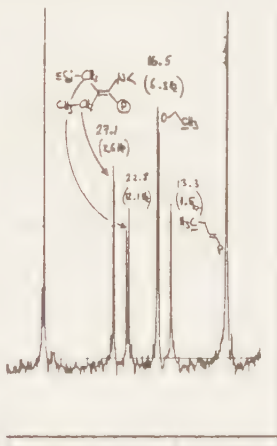
Bild 8

^{13}C -NMR
(Ausschnitt)

172-Z



172-E



Weise verstehen, daß das Lithiumkation vom Phosphor-oxygenstoff koordinativ übernommen wird - das entspricht einer internen Solvation - und die Protonenübertragung vom Lithiumkation ungestört ablaufen kann. Diese Art von Metallorganylakti- vierung wird von Schlosser als "side-step"-Mechanismus²⁴⁹ diskutiert und ist schon länger als δ -Effekt, der bei Metal- lierungen an Aminoalkylbenzolen und Alkoxyalkylbenzolen unter anderem entdeckt wurde, bekannt²⁵⁰⁻²⁵⁹.

Das kinetisch erzeugte Anion lagert sich in der thermodynamischen

stabilere Anion 167-E durch Rotation um - eine Ummetallierung scheidet nach den Versuchsergebnissen mit Sicherheit aus - und reagiert mit Elektrophilen zu den schon besprochenen E-Produkten ab. Bei einer weiteren Deprotonierung mit tert.-Butyllithium werden die gleichen Zwischenstufen durchlaufen: es bildet sich zunächst das E-Anion, das durch Rotation um die C1-C2-Achse in das stabilere E-Isomere übergeht und schließlich zum E-Produkt abreagiert.

Um dieses Postulat mit einem eindeutigen Versuch abzusichern - die Deuterierungsversuche sind wegen der fehlenden J_{DH} - und J_{DC} -Kopplungen recht unbefriedigend - wurden zwei Parallelversuche mit vertauschter Reihenfolge der Elektrophilzugabe durchgeführt. Auf diese Weise sollten isomere Verbindungen entstehen, die sich im ^{13}C -NMR-Spektrum eindeutig unterscheiden.

Man erhält tatsächlich die Isomeren von 172 in sehr guter (E 94%) bzw. guter (Z 72%) Ausbeute. Bild 8 zeigt sehr anschaulich die unterschiedlichen J_{CH} -Kopplungen (Tabelle in Schema 25) bei ähnlicher Lage der Silylmethyl- und der Ethylgruppe von 172-E+Z. Damit dürfte der Reaktionsverlauf eindeutig abgesichert sein.

Ein Versuch, das kinetisch kontrollierte Anion mit Methyljodid abzufangen - hier wurden 118 und Elektrophil gemeinsam zu vorgelegtem tert.-Butyllithium gegeben - scheiterte. Neben 118 ist nur das E-Isomere von 168 im ^{13}C -NMR-Spektrum zu sehen. Man kann daraus auf eine relativ rasche Isomerisierung am C2-Atom zum thermodynamisch stabileren Anion schließen.

Der gleiche Metallierungsmechanismus wurde inzwischen am 1-Diethylphosphonato-1-diethylphosphato-isobuten - System bei Zweifachsubstitution bestätigt²⁶⁰.

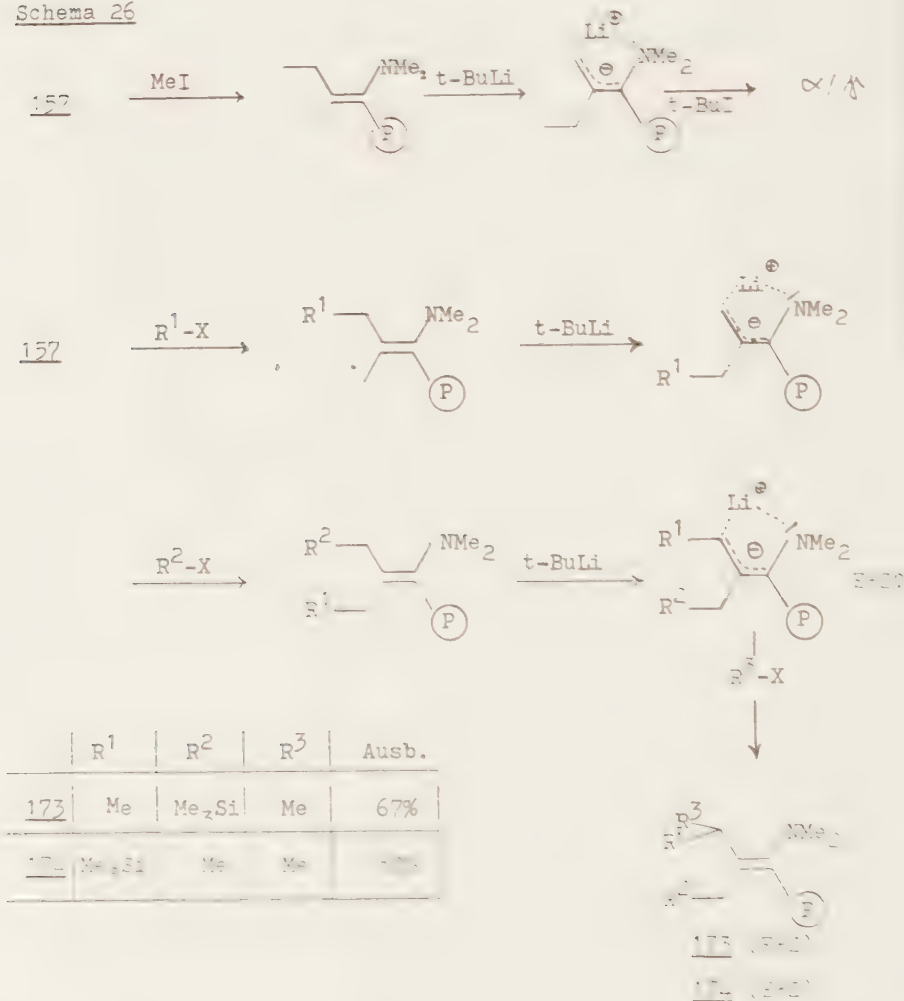
3.2.4. Mehrfachalkylierungen

Durch den ausgeprägten Unterschied zwischen kinetischer und thermodynamischer Acidität der diastereotopen Methylgruppen ist es möglich, die 3 bzw. 3'- Stellung des Phosphonatoenamins 118 gezielt und mit hoher Selektivität zu funktionalisieren. Bei successiver Einführung von zwei Elektrophilen erhält man je nach Reihenfolge der Zugabe einmal das Z- und im anderen Fall das E-Phosphonatoenamin. Bei der Hydrolyse allerdings gehen die Früchte der Diastereoselektivität verloren; es entsteht dieselbe funktionalisierte Isobuttersäure. Bei der Einführung von drei Elektrophilen jedoch, wobei mindestens zwei verschieden sein müssen, wirkt sich die Diastereoselektivität auch auf die Carbonsäurestufe aus. Voraussetzung dabei ist, daß sich die Elektrophile hoch regioselektiv in 3-Stellung umsetzen.

Protonierungsmittel sind in dieser Hinsicht wenig zuverlässig. So reagiert tert.-Butyliodid mit dem Anion 157 hoch regioselektiv in 3-Stellung, während das Anion von 158 vom gleichen Protonenspender (auch von tert.-Butylchlorid) in erheblichem Maße α -protoniert wird. Da es müßig ist, für jede Reaktionsfolge mit Protonen in der Elektrophil

ein geeignetes Protonierungsmittel zu suchen, ist es vorzuziehen, statt dessen die hoch selektiv reagierende Trimethylsilylgruppe zu verwenden, die nachher gegen Wasserstoff ausgetauscht werden kann^{245,261}.

Schema 26



Mit den Elektrophilen Methyljodid und Trimethylchlorsilan sind im Eintopfverfahren die strukturisomeren Phosphonato-
enamine 173 und 174 dargestellt worden. Es ist erstaunlich, daß selbst bei relativ großen thermodynamischen Aciditätsunterschieden der 3- und 3'-Protonen der klare Vorrang der kinetischen Acidität auf der Seite des Phosphors erhalten bleibt, zumal auch dem Stickstoff bei der Aminoallylanion-erzeugung kinetisch aktivierende Eigenschaften zugeschrieben werden⁴. So könnte bei der dritten Deprotonierungsstufe des zweifach substituierten Zwischenproduktes von 173 (Schema 26) die Z-ständige Ethylgruppe mit der E-ständigen Silylmethylgruppe konkurrieren, deren thermodynamische Acidität weit höher einzustufen ist^{247,248}.

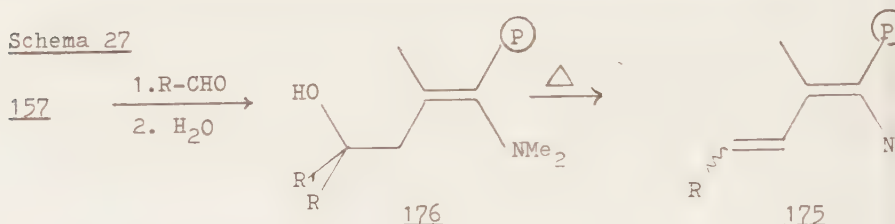
Mit der dreifachen Substitution an 118 ist die Grenze der selektiven Deprotonierung der diastereotopen in 3-Stellung erreicht. Die Produkte fallen als E/Z-Gemische an und damit fehlt die Voraussetzung für eine weitere gezielte Funktionalisierung in 3-Stellung. Da das Isomerengemisch schon als Rohprodukt vorliegt, ist zu vermuten, daß die strenge E-Konfiguration auf der Stufe des disubstituierten anionischen Vorläufers nicht mehr eingehalten wird.

3.2.5. Umsetzungen mit Carbonylverbindungen

Die Umsetzung von Allylphosphonatanionen mit Carbonylverbindungen geschieht meist unter dem Aspekt der Carbonylclefinierung. Nach den Ergebnissen der vorausgegangenen

Untersuchungen ist es nicht überraschend, daß das Anion 157 auch von Carbonylen nur in β -Stellung angegriffen wird (Schema 27). Die Aufarbeitung der anfallenden Hydroxyenaminophosphonate macht mitunter Schwierigkeiten. So erhält man

Schema 27



	R	R'	Ausb.
<u>175</u>	Ph	H	36%
<u>176</u>	H	H	27%

mit $R = Ph$ zwar ein recht sauberes Rohprodukt, die Destillation jedoch verläuft unter Zersetzung und Verharzung des Kolbeninhalts. Bei mehrfacher Destillation gelangt man durch quantitative Abspaltung von Wasser in mäßiger Ausbeute zum entsprechenden Dienaminophosphonat 175. Selbst eine schonende Destillation im Kugelrohrföfen kann die partielle Eliminierung von Wasser nicht verhindern. Es wurde deshalb versucht, das primär bei der Umsetzung mit Benzaldehyd entstehende Alkoholat mit Trimethylchlorsilan in den entsprechenden Silylether zu überführen, um so eine weniger polare und damit besser zu destillierende Substanz zu erhalten. Es fällt ein schwer zu trennendes Produktgemisch an, das unter anderem auch das Dienaminophosphonat 175 enthält.

Die Umsetzung mit Formaldehyd gelingt nur in schlechter

Ausbeute. Obwohl ein vierfacher Überschuß an gasförmigem Aldehyd in die anionische Lösung einkondensiert wurde, enthält das Destillat noch 17% Edukt 118. Ein Großteil des Formaldehyds scheidet sich im Reaktionsgefäß als Polymerisat wieder ab.

Noch unbefriedigender ist die Umsetzung von 157 mit enolisierbaren Aldehyden. Hier wirkt sich, wie schon bei den Alkylierungsversuchen, der basische Charakter des Anions voll aus. Neben 28 % 118 erhält man eine hochsiedende Fraktion, die aus einer Anzahl von phosphorhaltigen Verbindungen besteht. Ähnlich verlief ein Versuch, den entsprechenden Silylether darzustellen und zu identifizieren: außer Edukt (37%) erhält man ein Substanzgemisch unbekannter Zusammensetzung.

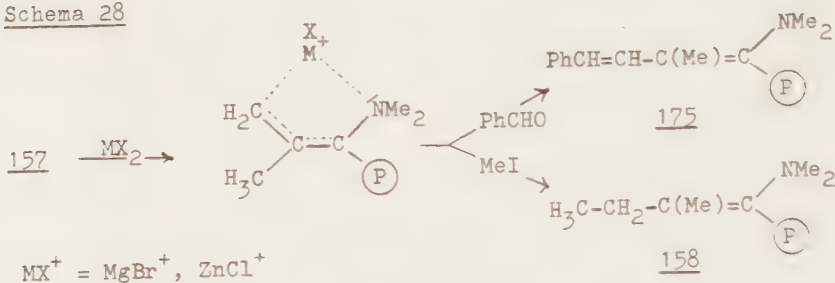
An dieser Stelle soll auch die Umsetzung von 157 mit Isobutenoxid erwähnt werden, die in ähnlich schlechter Ausbeute (26%) zum 5-Hydroxy-phosphonatoenamin 177 abläuft.

3.2.5.1. Kationenaustausch am Amino-phosphonato-allylanion

Nach den bisherigen Erfahrungen greift Aldehyd in β -Stellung des Anions 157 an. Wünschenswert ist aber vor allen Dingen α -Angriff, der über eine Wittig-Horner-Reaktion zu präparativ interessanten phosphorfreen Produkten führen würde. Es ist bekannt, daß Metalle mit größerem kovalentem Anteil an der Kohlenstoff - Metallbindung in Allylanionen den Vinylogangriff begünstigen ^{1, 121, 122-124, 125, 126}.

Nur eine jüngst erschienene Arbeit berichtet von einem umgekehrten Effekt: der Austausch des Lithiumkations gegen eine Magnesiumdikation führt hier vom α/β -Produktgemisch zu reinem α -Angriff (vom Ort des Metalls aus gesehen)²⁶⁴. Außerdem

Schema 28



könnte ein Kationenaustausch zu verminderter Basizität führen, was sich positiv auf den Einsatz von enolisierbaren Carbonylverbindungen auswirken sollte.

Die Umsetzung der Zink- bzw. der Magnesium-organischen Verbindung, dargestellt aus 157 und wasserfreier Magnesiumbromid bzw. Zinkchlorid, mit Benzaldehyd bringt leider nichts Neues. Bei einer stark verringerten Reaktivität der Organometall-Verbindung erhält man unter anderem das Produkt 175 des β -Angriffs. 1-Angriff läßt sich mit Sicherheit ausschließen.

Um die unbefriedigende Reaktion mit Benzaldehyd (siehe, schlecht zu trennende Produkte) zahlenmäßig abzusichern, wurden Parallelversuche mit Methyljodid umgesetzt. Man erhält in Ausbeuten >70% nur Verbindung 158.

Weitere Versuche zur Steuerung der Regioselektivität in 1-Stellung wurden unterlassen - sie erscheinen wenig erfolgversprechend.

3.2.6. Abschließende Betrachtung der Regioselektivität

Außer bei Allylanionen von Thioacetalen¹⁴⁰, Cyanhydrinethern^{141,142,265} und Enolphosphatophosphonaten¹²⁰ ist der α -Angriff bei 1,1-disubstituierten oder -funktionalisierten Allylanionen erschwert. Wenn man davon ausgeht, daß diese Allylanionensysteme, wie das hier untersuchte Anion 157, eine Elektronendichteverteilung im Allylteil besitzen, die von Akzeptoreigenschaften der funktionalen Gruppe(n) in 1-Stellung geprägt wird, so müssen sterische Faktoren die bestimmende Rolle spielen. Thioacetale und geschützte Cyanhydrine besitzen keine α -verzweigten Reste in 1-Stellung, während in Enolphosphatophosphonaten mit der voluminösen Phosphonatogruppe der Raumbedarf um C1 des Allylanions steigt. Die hier untersuchten Anionen von Enaminophosphonaten sind zusätzlich zur 1-Phosphonatogruppe noch Dimethylamino-substituiert, einer α -verzweigten Gruppierung also, für die man grob den Raumbedarf einer Isopropylgruppe annehmen kann. Man muß daher folgern, daß die hohe γ -Selektivität des elektrophilen Angriffs der hier untersuchten Allylanionen in erster Linie auf sterische Abschirmung der 1-Stellung im Allylteil zurückzuführen ist. Die in der Einleitung geführte Diskussion der Regioselektivität von phosphorsubstituierten Allylanionen untermauert diesen Sachverhalt.

3.2.7. Hydrolyse von 1-Phosphonatoenaminen

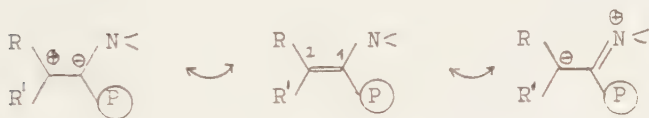
Wie in der Literatur berichtet wird, lassen sich 1-Phosphonatoenamine mit verdünnter Salzsäure zu den entsprechenden Acylphosphonaten hydrolysieren^{151,153}. Löst man die 1-Phosphonatoenamine in konzentrierter Salzsäure und kocht kurz auf, so erhält man sofort die Carbonsäuren (Schema 29).

Die leichte Überführbarkeit in die Carbonsäure wurde an einem aus 148 und n-Pentyljodid dargestellten 1-Phosphonatoenamin geprüft und bestätigt: bereits nach kurzem Aufkochen der stark salzsauren 1-Phosphonatoenamin-Lösung scheidet sich Caprylsäure in öligen Tröpfchen an der Flüssigkeitsoberfläche ab und kann mit Ether extrahiert werden.

Allerdings beschränkt sich das bisher Gesagte auf in 2-Stellung monoalkylierte Phosphonatoenamine. In 2-Stellung dialkylierte Verbindungen widersetzen sich hartnäckig einer Hydrolyse durch konzentrierte Salzsäure. Wie Testversuche mit der Stammverbindung 118 ($R, R' = \text{Me}$) zeigen, kommt die Hydrolyse erst mit 48 %iger Bromwasserstoffsäure in Gang. Interessanterweise läßt sich bei der 31-stündigen Hydrolyse unter Rückfluß zwischenzeitlich das Isobuttersäure-N,N-dimethylamid ^1H -NMR-spektroskopisch in der Lösung identifizieren, was einen anderen als den bisher bekannten Hydrolyseverlauf nahelegt.

Zur näheren Betrachtung des Hydrolysemechanismus kann die Beurteilung der Elektronendichteverteilung in der Doppelbindung mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie von Vorteil sein. Dem Grundkörper 116 ($R, R' = \text{H}$) muß man eine ausgeprägte Enaminstruktur

Tabelle 17a: Chemische Verschiebungen (^{13}C , ppm) von C1 und C2 ausgewählter 1-Phosphonatoenamine und deren Vergleich mit berechneten Werten



Nr.	R	R'	C1	$\Delta^b)$	C2	$\Delta^b)$	C2, a)
<u>116</u>	H	H	144.9		98.9		
			144.7 ^c	0.2	102.6 ^c	3.7	
-		H	145.3 ^d		102.8 ^d		
<u>117</u>	Me	H	141.9		133.6		121.9
			137.6 ^e	4.3	113.6 ^e	20.0	8.3
<u>130</u>	Et	H	140.3		140.9		129.5
<u>154</u>	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	H	136.3		142.4		
<u>118</u>	Me	Me	135.2		149.9		
			128.0 ^f	7.2	120.1 ^f	29.8	
			132.5 ^g	2.9	140.1 ^g	9.8	
<u>158</u>	Et	Me	135.1		156.1		
<u>169</u>	Et	Et	134.6		161.7		

a) Wert für das Z-Isomer b) Differenz zwischen berechnetem und beobachtetem Wert c) ausgehend von 122.8 (Ethylen) mit den Inkrementen für P^+ und $-\text{NMe}_2$ (s.Text) berechnet d) Lit. 328 e) ausgehend von Ethylen mit den Inkrementen für P^+ und $-\text{NMe}_2$ (s.Text) und $\alpha=+11.0$, $\beta^{\text{T}}=-7.1$ für die $-\text{CH}_3$ -Gruppe ber. f) zunächst berechnet wie unter e), dann weitere Methylgruppe zugeführt $\alpha=11.0$, $\beta^{\text{T}}=-7.1$, Geminale Korrektur: C1 -2.5; C2 -4.5 g) ausgehend von 117 berechnet: $-\text{CH}_3$ $\alpha=11.0$, $\beta^{\text{T}}=-7.1$; geminale Korrektur: C1 -2.5; C2 -4.5

zubilligen, wie es auch der direkte Vergleich mit Phosphonaten von Thioenolethern, Enolethern und Vinylethern verlangt (Kap. 1.3., Tab. 16). Substituenten gar, die eine negative Ladung in 2-Stellung durch Konjugation delokalisieren können, führen zu einer starken Bevorzugung der Enaminstruktur, wie dies am Beispiel der 5-Nitro-fur-2-yl-gruppe deutlich belegt wird³²⁸ (Tabelle 17a).

Im Hinblick auf die noch folgenden Berechnungen der ¹³C-Werte von C1 und C2 sollen zunächst die Inkremente für Phosphonato- und Dimethylamino-Gruppe am Beispiel von 116 geprüft werden. Mit den durch die untenstehende Berechnung gewonnenen Inkrementen

	C1	C2
$\text{(P)}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ²⁷⁸	127.9	134.9
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ³²⁶	-122.8	-122.8
Inkrement für (P)	+5.8	+12.1
$\text{Me}_2\text{N}-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ ³³²	150.6	83.4
$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ^{a)}	139.6	90.5
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-122.8	-122.8
Inkrement für $\text{Me}_2\text{N}-$	+16.8	-32.3

a) korrigiert
mit = -11 u
= +7.1
für Me-Gruppe
Lit. 326

lassen sich die Werte von C1 und C2 der Verbindung 116 recht genau berechnen. Aus der guten Übereinstimmung kann man folgern, daß sich Amino- und Phosphonato-Gruppe in 1,1-Stellung wenig beeinflussen, da sich die Inkremente annähernd additiv verhalten (Tabelle 17a).

Somit ist bei Einführung einer in 1-Stellung Z-ständigen

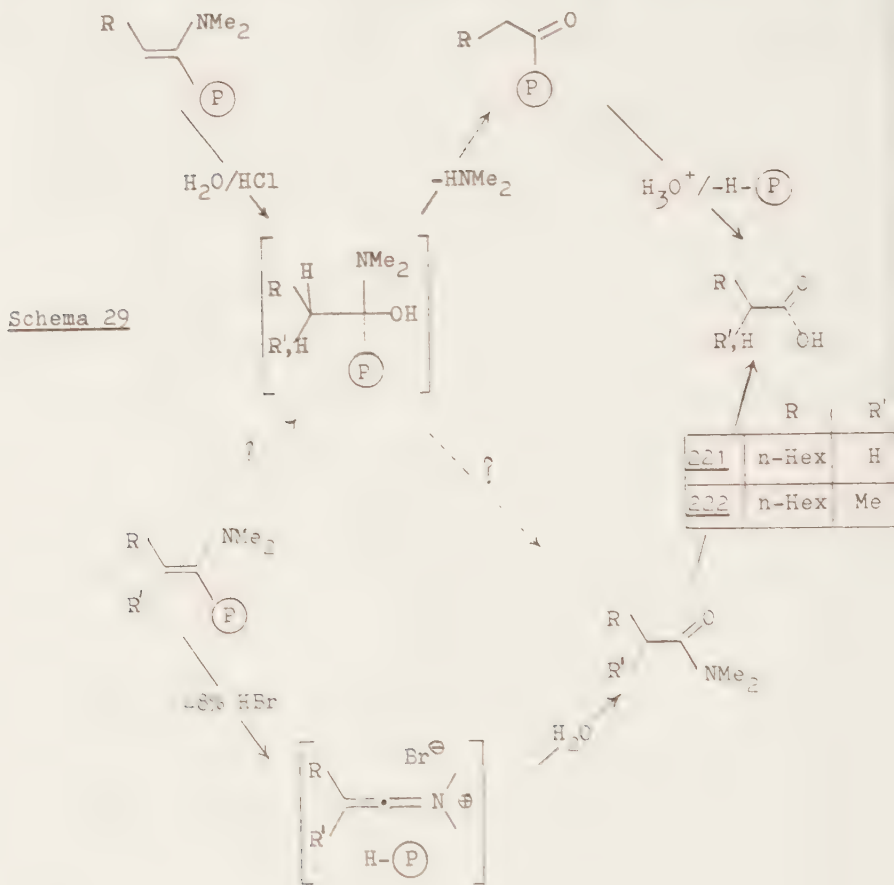
Methylgruppe treten offenbar sterische Wechselwirkungen auf, denn man findet bei analoger Korrektur eine um etwa 8 ppm größere Verschiebung von C2 als berechnet. Noch ausgeprägter ist der Effekt im Falle einer E-ständigen Methylgruppe. Die erneute Tieffeldverschiebung von 12 ppm entspricht allerdings recht genau der bei E/Z-isomeren Enaminen beobachteten Größenordnung³²⁴. Dies läßt vermuten, daß das Enaminsystem - wenn auch gestört - doch noch intakt ist.

Dagegen entsprechen die in 2-Stellung disubstituierten Phosphonatenamine aufgrund der beobachteten ¹³C-NMR-Verschiebungen kaum noch Enaminen. Mit der Einführung einer weiteren Methylgruppe in 2-Stellung von 117 tritt eine starke sterische Hinderung zwischen Methylgruppe und Aminstickstoff auf, die offenbar keine koplanare Lage des Stickstoffs zur Doppelbindung zuläßt. Für C2 weicht der berechnete Wert der chemischen Verschiebung mit rund 30 ppm - dies entspricht nahezu dem gesamten Inkrement der Dimethylamino-Gruppe - beträchtlich von der gefundenen Verschiebung ab und liegt mit 150 ppm im Gegensatz zu normalen Enaminen bei tieferem Feld als C1.

Die durch die ¹³C-Daten gewonnenen Erkenntnisse lassen das unterschiedliche Hydrolyseverhalten verständlich werden.

Die normale Enaminhydrolyse wird durch eine Protonierung an C2 eingeleitet und führt zu einem Immoniumsalz, das sich mit Wasser zum instabilen N,O-Halbacetal umsetzt und nachfolgend Amin zur Carbonylverbindung abspaltet³²⁷. Dieser Weg wird von in 2-Stellung monoalkylierten Amino-vinylphosphonaten bevorzugt, da die Acylphosphonate isoliert werden können (Schema 29). Es ist auch denkbar, daß die Hydrolyse über ein

E/Z-Gleichgewicht abläuft, wobei die Z-Form wegen des erhöhten



Enamincharakters leichter verseift werden könnte.

Die Protonierung des C-Atoms in β-Stellung dialkylierter Amino-
-vinylgruppen dürfte aus wegen des fehlenden mesomeren Einflusses
des Stickstoffs erschwert sein. Dieses C-Atom weist nach den
¹³C-Daten eher elektrophilen als nucleophilen Charakter auf.

Es erstaunt daher nicht, daß seine Hydrolyse erheblich drastischere Bedingungen erfordert.

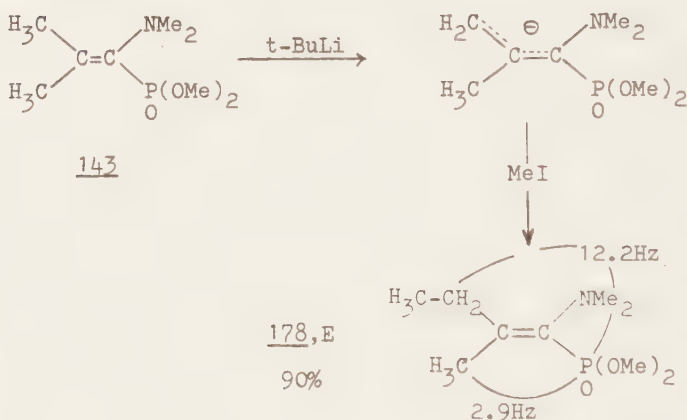
Es ist deshalb vernünftiger, einen Ketenimmonium-Mechanismus, wie er auch bei 1-Chlorenaminen diskutiert wird¹⁹⁶, anzunehmen, der zwangsläufig zu einem Säureamid führen muß.

Als Beispiel für den in 2-Stellung dialkylierten Typ wurde 162 in 11.5 h mitkonzentrierter Bromwasserstoffsäure in 60 %iger Ausbeute zu 2-Methyl-caprylsäure hydrolysiert.

3.3. Metallierung des 1-Dimethylamino-1-dimethylphosphonato-isobuten

Die Titelverbindung 143 unterscheidet sich von 118 durch Methoxyreste in der Phosphonatgruppierung. Der verminderte Raumbedarf der Phosphonatogruppe sollte zu einem geringfügigen Rückgang der sterischen Hinderung an C1 im Allylanion führen. Ähnliches ist beim Übergang von einem Tetramethylphosphondiamidoallylanion zu einem Diazaphospholi-

Schema 30



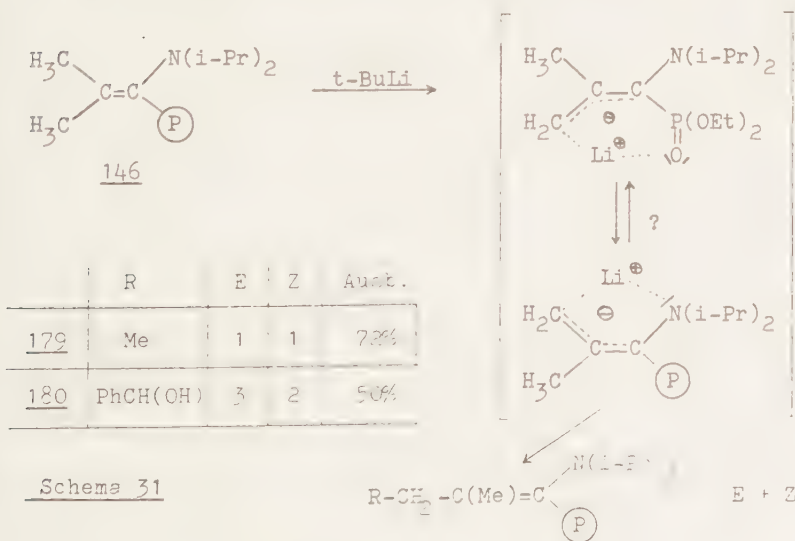
dinderivat¹²¹ und zu einem Diethylphosphonat¹⁹⁷ beobachtet worden, die dann einen erhöhten 1-Angriff aufweisen.

Das mit tert.-Butyllithium aus 143 erzeugte Allylanion reagiert mit Methyljodid regioselektiv in 3-Stellung ab (Schema 30). Wie auch schon bei 118 wird nur das E -Isomere ge-

bildet. Der Einsatz der Dimethylphosphonatogruppe hat keinen in Richtung C1-Angriff steuernden Einfluß im Allylanion, soweit sich das mit nur einem Versuchsergebnis behaupten läßt. Von weiteren Untersuchungen an diesem System wurde abgesehen.

3.4. Metallierung des 1-Diisopropylamino-1-diethylphosphonato-isobuten

Aus den Ergebnissen der vorangegangenen Untersuchungen ist klar ersichtlich, daß die Beteiligung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs für die Stabilisierung des Anions eine bedeutende Rolle spielt. In den bisher betrachteten Fällen kann man die Dimethylaminogruppe als frei drehbar annehmen, da der Raumbedarf der Methylgruppen nicht allzu groß ist.



Schema 31

Die Einführung von Isopropylgruppen am Stickstoff sollte in mehrfacher Hinsicht Konsequenzen für das Reaktionsverhalten des Anions von 146 haben. Die Methylgruppen der Isopropyleinheiten am Stickstoff sind magnetisch nicht äquivalent, da das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signale aufweist. Dies deutet auf eine eingeschränkte Rotation der Aminogruppe hin, die für die Kationenkomplexierung im Anion Folgen haben sollte.

Die Deprotonierung mit tert.-Butyllithium bei -78°C gelingt glatt (Schema 31). Mit Methyljodid und Benzaldehyd führt die Umsetzung in 3-Stellung zu E/Z-Produktgemischen, wie sie auch bei der Dreifachsubstitution an 118 beobachtet wurde. Erwartungsgemäß tritt kein α -Substitutionsprodukt auf.

Da unter den allgemeinen Aufarbeitungsbedingungen bisher keine nennenswerte Isomerisierung erfolgte, kann man von der Produktgeometrie Schlüsse auf die anionische Zwischenstufe ziehen. Sicherlich ist der Basenangriff an der Z-Methylgruppe bevorzugt, da sich an dieser Molekülseite wenig geändert hat. Der nächste Schritt, die Isomerisierung zu einem Stickstoff-stabilisierten Allylanion, ist nicht eindeutig zu diskutieren. Da man annehmen kann, daß der Stickstoff mit seinen Isopropylgruppen Mühe haben dürfte, im Anion eine zum Allylteil annähernd koplanare Lage einzunehmen, wird eine optimale Komplexierung des Kations erschwert, so daß eine Konkurrenz mit der anionischen Isomeren unter PO-Stabilisierung denkbar ist.

Eine derartige Bevorzugung der PO-Stabilisierung wird in

einem Konkurrenzfall diskutiert⁷⁶
(Bild 9). Wie sich aus den Umset-
zungsprodukten ablesen läßt, muß die
Deprotonierung des Vinylphosphinoxids
nicht am Phenylthio-substituierten

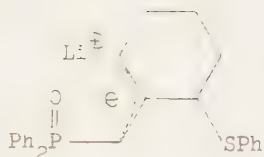


Bild 9

C-Atom stattfinden, vielmehr wird in
der unsubstituierten Methylengruppe
ein Proton abstrahiert. Dies steht im Einklang mit der an
Enaminophosphonaten beobachteten kinetischen Anionerzeugung.
Im Gegensatz dazu wird keine Anionenisomerisierung gefunden.
Abschließend zu diesem Kapitel muß man feststellen, daß nicht
mit Sicherheit gesagt werden kann, ob der Verlust an Dia-
stereoselektivität schon im Anion auftritt, oder ob die
E/Z-Isomerisierung nach dem Elektrophilangriff an eine ein-
heitliche anionische Spezies eintritt.

4. Untersuchungen an weiteren 1-Donor-substituierten Phosphonato-allylanionen

Die untersuchten 1-Amino-1-phosphonato-allylanionen reagieren wegen sterischer Faktoren hoch selektiv in 3-Stellung. Wie schon bereits im vorigen Kapitel erwähnt, ist demgegenüber der Trend zum α -Angriff bei Allylanionen von 1,1-Dithioacetalen¹⁴⁰, Cyanhydrinethern^{141, 142, 265} und Enol-phosphatophosphonaten¹²⁰ unverkennbar.

Der Übergang vom Allylphosphonat mit tertiärem Amin zu einem Phosphonato(thio)enolether sollte sterisch gesehen mit einer Verminderung der räumlichen Abschirmung der 1-Stellung verbunden sein, da das Heteroatom jetzt einen Substituenten weniger trägt. Die Chance für ein solches Phosphonatoallylanion mit einer Ethergruppierung in 1-Stellung, vom Elektrophil in 1-Position angegriffen zu werden, erhöht sich.

Einzig bekannt sind bisher Allylanionen von Phosphonbisamiden und Phosphonaten mit einer Triäthylsiloxygruppe in 1-Stellung¹⁴⁷. Trotz der voluminösen Allylgruppe am Ethersauerstoff wird mit Alkylierungsmitteln bis zu 30% α -Angriff erhalten - eine gute Ausgangsbasis, weitere Enoletherphosphonatanionen zu untersuchen.

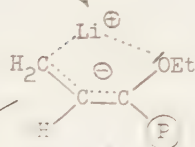
4.1. Umwandlungen des 1-Fenoxyl-1-triäthylphosphonato-allylanions

Die Ausgangsverbindung 181 wurde in ähnlicher Ausbeute (18%) in Analogie zu einer russischen Vorschrift³³⁶

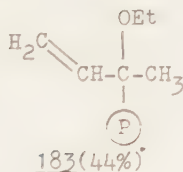
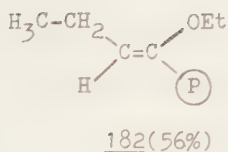


Schema 32

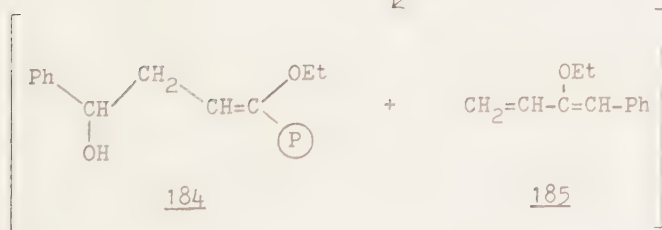
LDA/O°C



MeI



PhCHO



aus Ethyl-propinyl-ether und Triethylphosphit dargestellt. Man erhält nur das Z-Isomere, dessen $^{13}\text{C-NMR-CP-Messung}$ sich von der analogen Dimethylamino-Verbindung 117-Z deutlich in der chemischen Verschiebung von C2 unterscheidet: das entsprechende Signal für den Enolether liegt im Vergleich zu

14 ist um ungefähr 10 ppm bei höherem Feld, während das α' -Signal bei etwa gleicher Lage auftritt. Ein Schluß hieraus auf eine bessere Donorfähigkeit des Sauerstoffs im Allylanion ist aber nicht angebracht.

Die Metallierung von 18 mit tert.-Butyllithium ist problematisch. Wie auch schon bei Alkoxyalkylphosphonaten beobachtet wurde^{20, 28, 266, 267, 268, 269}, tritt teilweise Substitution am Phosphor auf, was zur Folge hat, daß ein Teil des Metallierungsmittels verloren geht und Edukt neben Produkt vorliegt. Besser gelingt die Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid bei 0 °C in Tetrahydrofuran, die ohne erkennbare Nebenreaktion abläuft. Das erzeugte Anion reagiert mit Methylisocyanid zu einem α/β -Produktgemisch in 66 %iger Ausbeute ab.

Bemerkenswert ist zweierlei: das Edukt 18 wurde als reines 1-Isomere angestrichelt, erhalten wird 18 nur in der E-Form. Dieser Befund unterstützt den schon bei Phosphonatoenaminen beobachteten Mechanismus, bei dem die Metallierung Z zum Phosphor abläuft, das Anion sich anschließend in die thermodynamisch stabilere E-Form umlagert und schließlich mit Elektrophilen in 3-Stellung zu E-Produkten abreagiert. Zum anderen ist das α/β -Verhältnis im Vergleich zur Umsetzung des Anions 148 (OEt = NMe₂, α/β =22/78) deutlich in Richtung des 1-Angriffs verschoben. Dies bestätigt die These, daß bei einer Ethergruppierung in 1-Stellung der α -Angriff wegen der geringeren Raumerfüllung vermehrt zum Zuge kommt. Bei dieser einfachen sterischen Betrachtungsweise

ist die elektronische Seite außer Acht gelassen worden. Da der Ethersauerstoff ein im Vergleich zum Stickstoff weniger guter Donor ist, kann man für dieses Allylanion vermuten, daß auch hier die Elektronendichteverteilung in erster Linie vom Phosphonatrest bestimmt wird.

Die Umsetzung des Allylanions mit Benzaldehyd führt neben anderen nicht identifizierten Substanzen ebenfalls zu einem α/β -Produktgemisch. Eine Isolierung der Verbindungen 184 und 185 mißlang. Die Destillation im Kugelrohrföfen führt zwar zu einer Trennung, jedoch sind die Fraktionen durch Nebenprodukte verunreinigt. Der Versuch, 185 gaschromatographisch abzutrennen, führte nur zu einer Anreicherung. Quantitative Aussagen sind deshalb nicht möglich, jedoch kann man aufgrund der erhaltenen Destillatmengen schließen, daß eine extreme Bevorzugung der α - oder β -Stellung des Anions durch Benzaldehyd nicht vorliegt.

4.2. Umsetzungen des 1-Pivaloyloxy-1-allylphosphonatallylanions

Enolphosphatophosphonatallylanionen¹²⁰ werden von Aldehyden und Ketonen ausschließlich in α -Stellung angegriffen. Deshalb wurde ein phosphorsubstituierter Allylester in die Untersuchungen zur Regioselektivität von 1-funktionalisierten Phosphonatoallylanionen miteinbezogen. Die Estergruppierung bietet im Vergleich zum Enoletherphosphonat 181 den Vorteil,

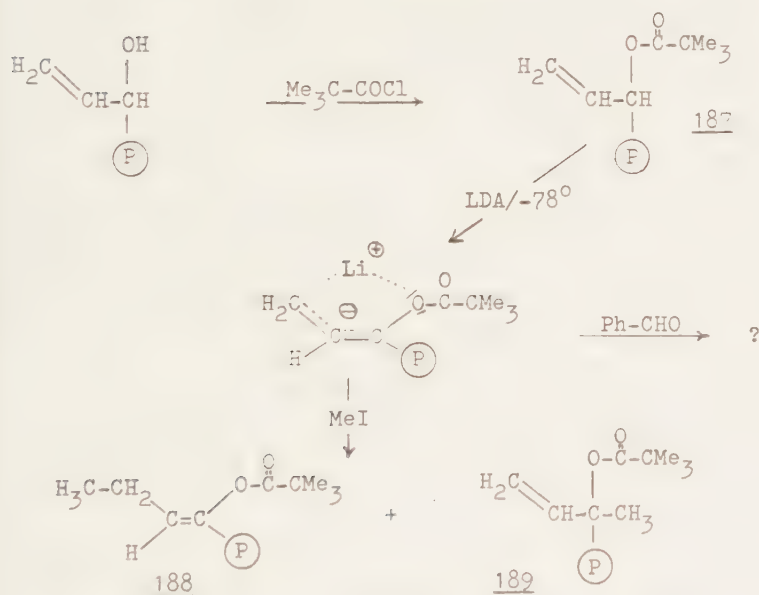
daß der Estersauerstoff durch Mesomerie mit der Carbonylgruppe in seiner Donorfähigkeit geschwächt ist und weniger Anteil an der Elektronendichteverteilung im Anion nimmt. Die ^{13}C -Signale für C1 und C2 der Vinylphosphonate 181 und 186 sind sehr verschieden (Ether 181, C1 147.1 ppm, C2 113.8 ppm; Ester 186, C1 139.6 ppm, C2 133.2 ppm), wobei das C2 des Esters um 19.4 ppm bei tieferem Feld liegt. Das ist sicherlich keine Folge von induktiven Veränderungen an C1, vielmehr muß man diese Tieffeldverschiebung einer verminderten Donorfähigkeit des Enolsauerstoffs zuschreiben.

Die Darstellung des Propenylesters 186 (Schema 33) gelingt problemlos über das entsprechende Acylphosphonat mit

Schema 33

das Allylanion zu erzeugen und mit Methyljodid oder Benzaldehyd umzusetzen, führen zu keinem Ergebnis.

Es ist daher angebracht, das Anion aus seinem entsprechenden Allylphosphonat 187 darzustellen (Schema 34). 187 ist leicht



über das Hydroxyallylphosphonat - hergestellt durch 1,2-Addition von Diethylphosphit an Acrolein²⁶⁸ - mit Pivaloylchlorid zugänglich. Mit Lithiumdiisopropylamid läßt sich 187 bei -78°C zum Allylanion deprotonieren, das sich mit Methyljodid zu einem Produktgemisch im α/β -Verhältnis von 40/60 umsetzt ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt). Dieses

Ergebnis ist somit dem der Reaktion des Enoletheranions von 181 mit Methyljodid ähnlich: $\alpha/\gamma = 44/56$. Eine vermutete Tendenz zu mehr α -Angriff bestätigt sich nicht.

Allerdings muß man der verminderten Donorfähigkeit im Vergleich zum Enolether einen höheren Raumbedarf der Pivaloylgruppe gegenüberstellen, der entgegen den elektronischen Voraussetzungen zu mehr β -Angriff beiträgt.

Das γ -Produkt fällt als reines E-Isomer an, was nach allen bisherigen Erfahrungen auf die Struktur des Anions zurückzuführen ist.

Die Deprotonierung von 187 mit tert.-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Methyljodid führt zu einem Produktgemisch ähnlicher Zusammensetzung, dessen gaschromatographische Auftrennung nur unvollständig gelingt.

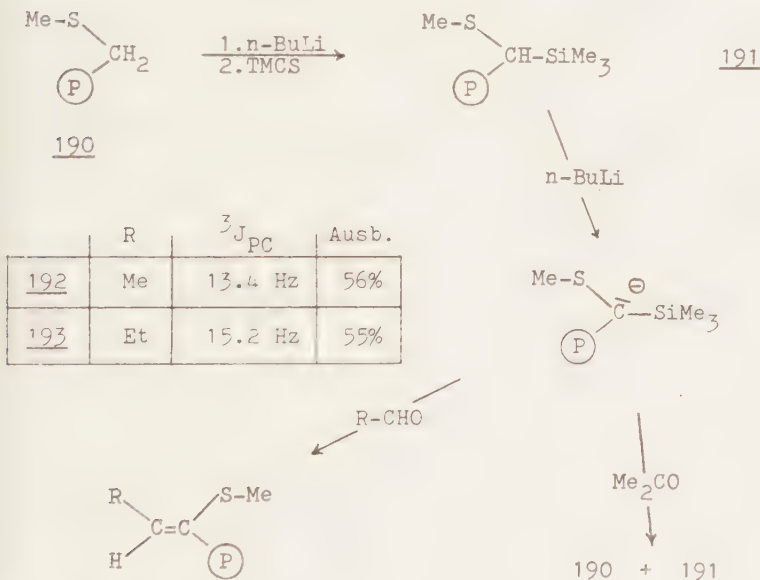
Mit Benzaldehyd reagiert das Anion von 187 zu einem zähen Rohproduktgemisch ab, das sich destillativ nicht auftrennen läßt.

4.3. Metallierungsversuche am 1-Methylthio-1-diethylphosphonato-propen

Die Deprotonierung von Alkylthiomethylphosphonaten ist schon länger bekannt²⁶⁹⁻²⁷⁶, während sie an vinyligen Systemen bisher noch nicht untersucht wurde.

Die Phosphonatothioenolether sind über den silylierten Vorläufer 191 durch Peterson-Olefinierung¹⁸⁷ von Aldehyden leicht zugänglich. Es empfiehlt sich, ausgehend von 190

die Umsetzung im Eintopfverfahren zu führen, da die Verbindung 191 bei der wässrigen Aufarbeitung teilweise wieder zu 190 hydrolysiert wird. Auf diese Weise lassen sich 192 in 56%iger und 193 in 55%iger Ausbeute darstellen.



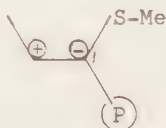
Schema 35

Zur Gewinnung von in 2-Stellung dialkylierten Thioenoletherphosphonaten ist diese Reaktion ungeeignet (Schema 35). Aceton reprotoniert das Anion vollständig zu 191, das bei der Aufarbeitung teilweise zu 190 hydrolysiert wird. Dieses Reaktionsverhalten ist in erster Linie auf gehobene sterische Ansprüche des Anions - wie es auch bei 144 (191:SMe = NMe₂) beobachtet wird - als auf zu geringe Nucleophilie zurückzuführen.

Die Deprotonierung von 192 macht Schwierigkeiten. Die Ursache ist in der Polarisierung der Doppelbindung zu suchen. Vergleicht

Tabelle 18: ^{13}C -NMR-Verschiebungen von einigen Vinylphosphonaten ($\text{Me}-\text{C}^2\text{H}=\text{C}^1(\text{P})-\text{R}$)

	R	C^1	C^2
<u>181</u>	OEt	147.1	113.8
	OSiMe ₃	140.0	123.1 ^{a)}
<u>186</u>	OAc	139.6	133.2
<u>117</u>	NMe ₂	141.9	133.6
<u>192</u>	SMe	126.9	148.0



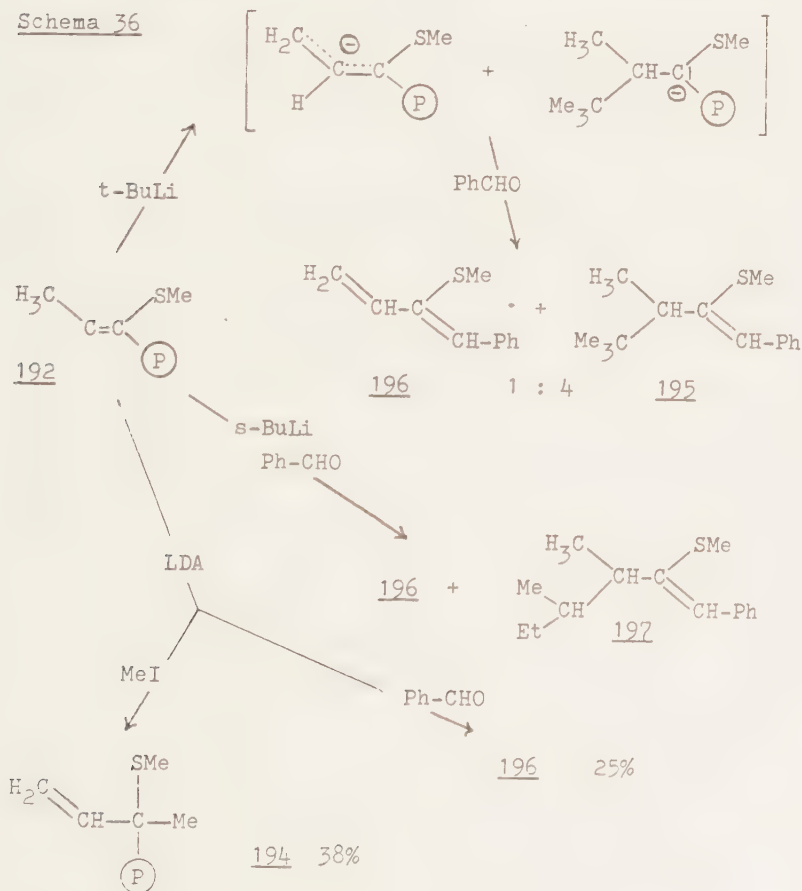
a) Lit. 277

man die in Tabelle 18 aufgeführten ^{13}C -NMR-Werte von C^1 und C^2 der in 1-Stellung verschieden substituierter Propenylphosphonate, so fällt auf, daß das Thioenoletherphosphonat stark abweichende Verschiebungen aufweist. C^1 liegt bei hohem Feld und entspricht etwa in der Lage dem C^1 des unsubstituierten Diethylvinylphosphonats²⁷⁸ mit 127.9 ppm, obwohl der induktive Effekt des Schwefels noch miteinzubeziehen wäre. Das C^2 -Atom ist stark entschirmt, was einer geringeren Elektronendichte gleichkommt. Da dieses Kohlenstoffatom von den Substituenten in 1-Stellung induktiv wenig beeinflusst werden kann, müssen mesomere Effekte dafür verantwortlich gemacht werden. Folglich gewinnt die in Tabelle 18 aufgeführte Grenzstruktur an

Gewicht, wobei die negative Ladung in 1-Stellung von Schwefel und Phosphonatrest stabilisiert wird. Außerdem ist bekannt, daß Vinylphosphonate^{279,280} Michaelakzeptor-Eigenschaften besitzen, die jedoch im Vergleich zu Vinyltriphenylphosphoniumsalzen seltener genutzt werden²⁸¹.

Tatsächlich wird bei den Metallierungsversuchen an 192

Schema 36



eine Konkurrenz zwischen elektrophilem C2-Atom und saurem Methylproton um die Base beobachtet (Schema 36). So führt die Reaktion mit tert.-Butyllithium/Benzaldehyd zu einem Produktgemisch, das hauptsächlich 195 und 196 im Verhältnis 4 : 1 enthält (GC-Wert). Gaschromatographische Trennungsversuche führen - wie auch die Destillation - nur zu Anreicherungen, doch läßt sich 195 ^1H -NMR-spektroskopisch einwandfrei identifizieren. Die deutliche Bevorzugung der Michaeladdition gegenüber der Deprotonierung mit tert.-Butyllithium bestätigt die aufgrund von ^{13}C -NMR-Daten vermuteten Akzeptoreigenschaften von 192.

Um die Deprotonierung gegenüber der Michaeladdition zu begünstigen, wurde Lithiumdiisopropylamid als Base mit geringer Additionsneigung eingesetzt. Nach der Umsetzung des Anions mit Methyljodid oder Benzaldehyd erhält man Produkte, die nur auf ein Allylanion zurückzuführen sind (Schema 36, 194, 196).

Im Vergleich mit den bisher untersuchten Phosphonatoallylanionen reagiert das Anion von 192 mit den eingesetzten Elektrophilen hoch selektiv in α -Stellung. Man kann dies auf zwei Ursachen zurückführen: einmal verstärkt das Schwefelatom in 1-Stellung die Tendenz des Phosphonatoallylanionensystems, in α -Stellung angegriffen zu werden, zum anderen: die Raumerfüllung des Thioethers noch nicht so groß, daß bedeutende sterische Hinderungen an diesem Reaktionszentrum auftreten.

Leider stehen die Ausbeuten (194, 38%; 196, 25%) einer

präparativen Nutzung dieser Regioselektivität entgegen. Die Variation von Temperatur, der Basenäquivalente und der Metallierungsdauer bringt keine nennenswerte Veränderungen. Man kann vermuten, daß ein Großteil von 192 durch anionische Polymerisation bei der Metallierung verlorengeht. Die Reinigung des Butadiens 196 durch Destillation oder Gaschromatographie gelingt nur unvollständig - sein Molekulargewicht wird zu 176 (M^+) bestimmt.

Schließlich wurde versucht, mit sekundär Butyllithium eine befriedigende Deprotonierung von 192 zu erreichen. Wie auch schon mit tert.-Butyllithium wird zum Großteil das Michaelprodukt 197 erhalten, dessen gaschromatographische Abtrennung nur zu einer Anreicherung führt. Elementaranalyse und Massenspektrum ($M^+ = 234$) sichern Molekulargewicht und Moleküzusammensetzung von 197 ab, während das ^1H -NMR-Spektrum wenig aussagekräftig ist. Wahrscheinlich liegt 197 als E/Z-Gemisch vor, da sich die präparative GC-Fraktion auf der Kapillarsäule in zwei Signale aufspaltet. Außerdem werden im ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale im Vinylbereich bei 5.8 δ und 6.30 ppm beobachtet, die man zwei Isomeren zuordnen kann.

5. 1,3-Donorsubstituierte Phosphonato-allylanionen

Die Arbeit von Sturtz et al.¹⁰¹ zeigt, daß 3-donorsubstituierte 1-Phosphonato-allylanionen mit Aldehyden und Ketonen selektiv in α -Stellung zu Wittig-Horner-Produkten abreagieren. Dieses Reaktionsverhalten entspricht den Erwartungen, da das System für einen 1-Angriff prädestiniert ist: einmal durch die nur monosubstituierte und damit sterisch weniger anspruchsvolle α -Stellung und zum andern durch das Bestreben beider Substituenten, ein Elektronendichtemaximum an C1 im Allylteil aufzubauen.

Die bisher untersuchten 1-Donor-1-phosphonato-allylanionen reagieren mit Ausnahme der Methylthio- und der Phosphato-phosphonate¹²⁰ aufgrund von sterischen Wechselwirkungen bevorzugt oder ausschließlich mit Elektrophilen in β -Stellung. Man ist geneigt, die Regioselektivität als hartes Wechselspiel zwischen Elektrophileigenschaften, Platzangebot und Elektronendichteverteilung im Allylanionenteil aufzufassen. Die Einführung eines zweiten Donors in β -Stellung des Allylanions könnte daher die Regioselektivität stark in Richtung des 1-Angriffs verändern, denn neben dem elektronischen Effekt auf die 1-Stellung wird die β -Stellung durch einen tertiären Stickstoff z.B. sterisch anspruchsvoller. Man kann weiter vermuten, daß sich im Allylanion durch Akzeptor und Donor in 1- bzw. 3-Stellung eine für den 1-Angriff optimale Elektronendichteverteilung einstellt, bei welcher die Dimethylaminogruppe in 1-Stellung eine nicht-koplanare Lage zum Allylanionenteil einnehmen sollte.

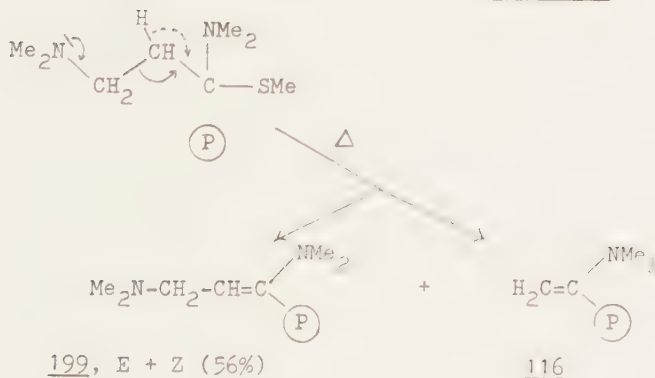
5.1. Metallierung des 1,3-Bisdimethylamino-1-diethylphosphonato-propen

Die Ausgangsverbindung lässt sich einfach über das nach Fields¹⁵⁴ dargestellte Diaminophosphonat 198 mit anschließender Dehydrierung durch n-Butyllithium/Dimethyldisulfid herstellen (Schema 37). Die Darstellung von 198 führt man in einer



1. n-BuLi
2. Me₂S₂

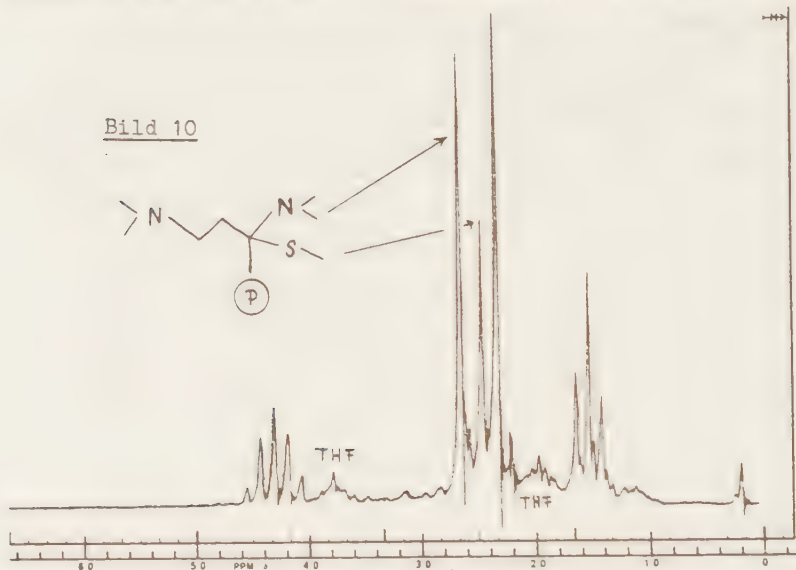
Schema 37



Eintopfreaktion durch, indem man Acrolein zu Diethylphosphit und überschüssiges Dimethylamin gibt. In einer heftigen Reaktion

laufen sowohl Michaeladdition als auch Carbonylreaktion zu 198 ab, das sich nach der in Kap. 2.4. beschriebenen Methode leicht in das Acyl-N,S-acetalphosphonat (Bild 10) überführen

Bild 10

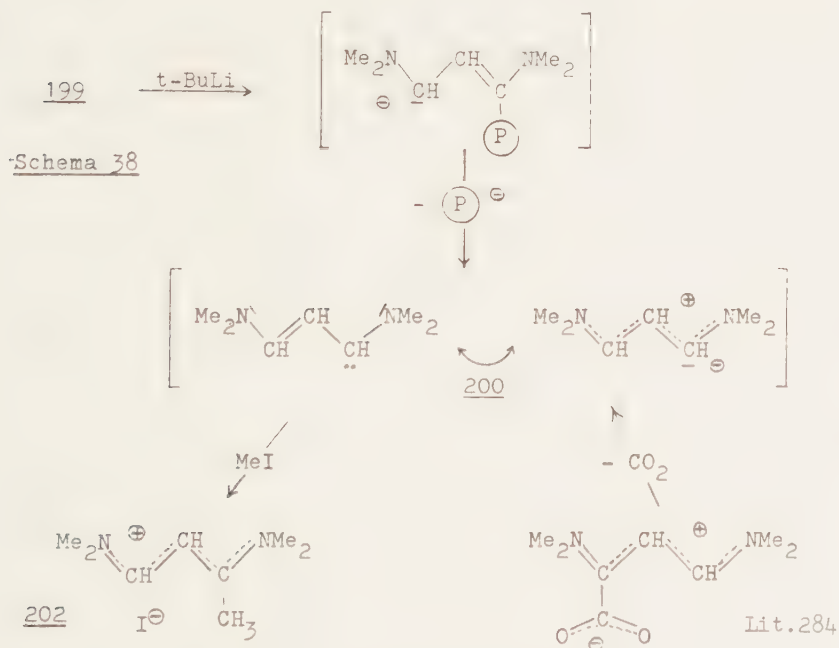


läßt. Die thermische Abspaltung von Methylmercaptan liefert das gewünschte Produkt 199.

Allerdings tritt die Abspaltung des Protons in Konkurrenz zur Grobfragmentierung unter Eliminierung eines Dimethylmethylidenammoniumions, die zur Bildung des Nebenproduktes 116 führt (Schema 37). 199 und 116 lassen sich durch Destillation nur unvollständig trennen. Außerdem ist 199 thermolabil, so daß jede weitere Destillation zu starken Ausbeuteverlusten führt. In zweifacher Hinsicht erweist sich die Destillation im Kugelrohrföfen als günstig. Durch die geringere thermische Belastung des Acyl-N,S-acetalphosphonates wird bei

der Abspaltung von Methylmercaptan ein besseres Produktverhältnis von $\underline{199}/\underline{116} = 9/1$ (sonst $6/4$) erzielt, außerdem geht das Produkt annähernd verlustfrei über, was ebenfalls zu einer Ausbeuteerhöhung beiträgt. 199, das als E/Z-Gemisch mit wechselnder Zusammensetzung anfällt, wobei die Z-Form immer dominiert, läßt sich auf diese Weise in 56 %iger Ausbeute darstellen.

199 wird von tert.-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei -78°C glatt deprotoniert, nur führt die Umsetzung mit Methyljodid



nicht wie erwartet zu α/μ -methylierten Derivaten, sondern zu einem phosphorfreien Produkt 202 (Schema 38). Die Bildung des

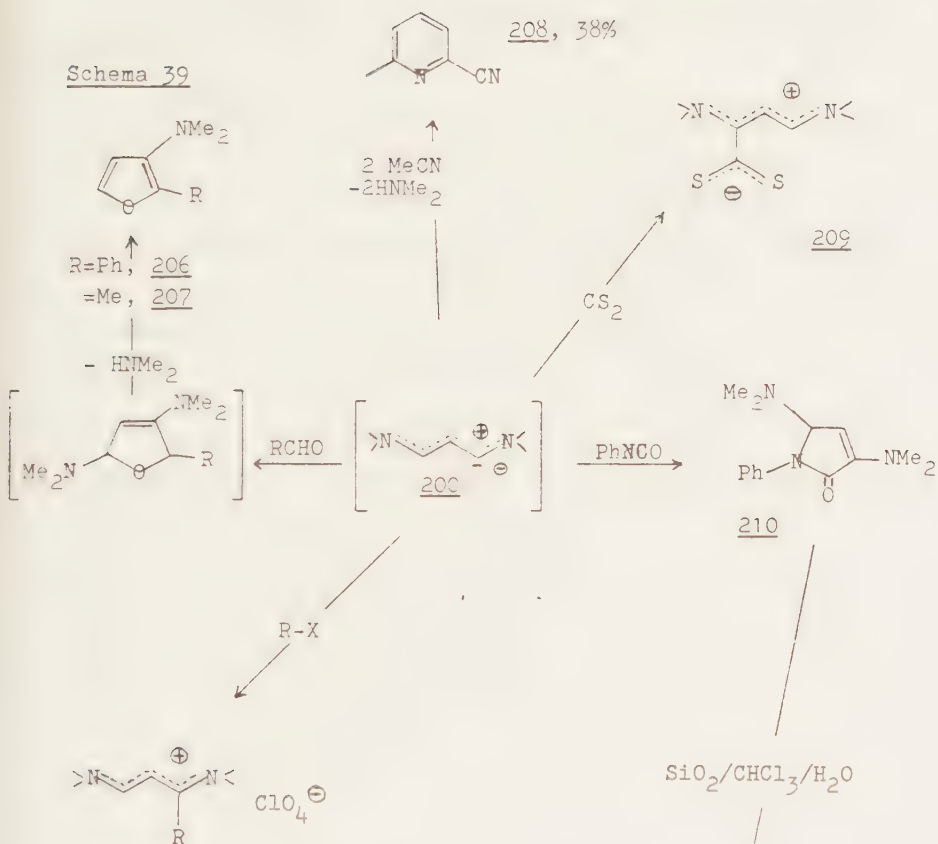
Vinamidiniumiodids 202 läßt sich nur mit 200, einem vinyllogenen nucleophilen Carben oder Ylid, als Zwischenstufe erklären. Unter dem Einfluß der Stickstoffatome eliminiert das Anion Lithiumdiethylphosphit - kein ungewöhnliches Verhalten, betrachtet man die noch später zu erwähnenden nichtvinyllogenen Carbene. Die Eliminierung läßt sich selbst bei -100°C nicht unterdrücken, wie ein Abfangversuch mit Methyljodid bei tiefen Temperaturen zeigt. Alkylierungsproduktedes Allylanions lassen sich nicht mit Sicherheit nachweisen.

Eine kürzlich von Gompper et al.²⁸⁴ erschienene Arbeit beschäftigt sich mit der Erzeugung desselben Vinylcarbens 200 und dessen Umsetzungen mit einigen Elektrophilen. Die Carbenzwischenstufe wird hier durch Decarboxylierung eines Vinamidiniumcarboxylats bei 160°C in Gegenwart des Elektrophils erreicht (Schema 38).

Die Umsetzung von 200, das sich durch mesomere Grenzstrukturen als Carben und Ylid beschreiben läßt, führt mit Alkylierungsmitteln bei tiefen Temperaturen zu Vinamidiniumsalzen (Schema 39), die im allgemeinen über Kondensationsreaktionen von Carbonylverbindungen oder deren Acetalen mit Aminen, oder durch Vilsmeier-Reaktion mit Säurederivaten zugänglich sind^{285,286}.

Von ihrer Chemie her sind Vinamidiniumsalze recht interessant, da sie sowohl elektrophile (2-Stellung) wie auch nucleophile (1-Stellung) Substitutionsreaktionen eingehen²⁸⁵. Auch lassen sie sich als wertvolle Vorstufen für Heterocyclensynthesen nutzen²⁸⁷⁻²⁸⁹. Die 1-Methylgruppen dieser Verbindungen, die sich mit α - und β -Methylgruppen von Pyridiniumsalzen vergleichen lassen, sind potentielle Carbanionzentren.

Schema 39



Nr.	R	X	Ausb. [%]
<u>202</u>	Me	I	55
<u>203</u>	Et	I	53
	Et	Br	4
<u>204</u>	Pr	I	25
<u>205</u>	Bu	I	18
	Pent.	I	-
	i-Pr	I	-

211

64%

Synthetische Möglichkeiten wurden dazu bisher nicht untersucht²⁸⁵.

Die Nucleophilie des Betains 200 ist mäßig, da praktisch nur primäre Alkyljodide zu den unsymmetrischen Salzen in mittleren bis schlechten Ausbeuten führen. Mit zunehmender Länge des Alkylrestes nimmt die Ausbeute kontinuierlich ab. Aus praktischen Gründen werden die Iodide mit wässriger Natriumperchlorat-Lösung in die entsprechenden Perchlorate übergeführt, da diese erfahrungsgemäß besser kristallisieren. Allerdings sind diese Salze nicht ungefährlich²⁹⁰.

Die Reaktion mit Acet- und Benzaldehyd liefert in Analogie zur Arbeit von Gompper²⁸⁴ 3-Aminofuranderivate (Schema 39), die über eine dipolare [2+3]-Cycloaddition mit nachfolgender 1,4-Eliminierung von Dimethylamin aus einem Dihydrofuranderivat gebildet werden. Als treibende Kraft für den letzten Schritt kann man den Gewinn an Mesomerieenergie bei der Aromatisierung zum Furan sehen. Leider lassen sich diese Verbindungen nur gaschromatographisch reinigen, so daß dieser Weg präparativ wenig nützlich ist.

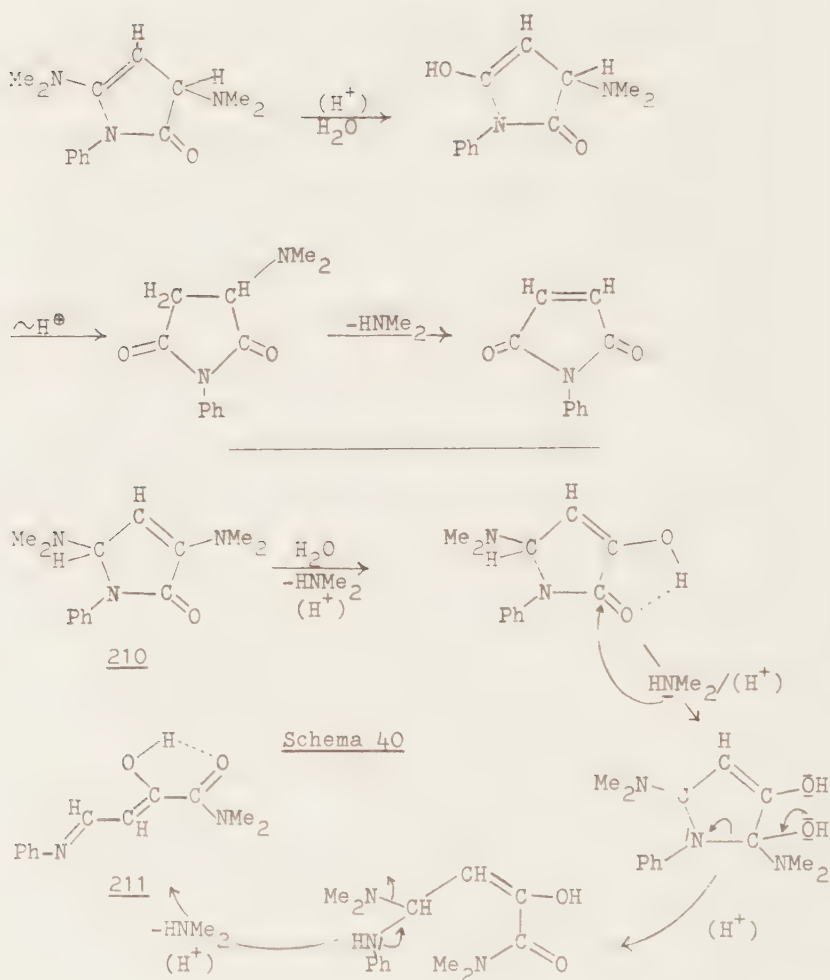
Mit Acetonitril reagiert das Betain 200 zu dem schon in der Literatur beschriebenen α -Picolinderivat²⁹¹ 208 ab. Das in Analogie zu den Reaktionen mit Aldehyden zunächst erwartete Pyrrolderivat wird nicht gefunden. Da zur Bildung des Picolins zwei Äquivalente Acetonitril mit dem Betain 200 unter zweifacher Dimethylaminabspaltung reagieren müssen, kann man einen komplexen Mechanismus vermuten, zumal das Nitril mit der Cyano-gruppe elektrophil und mit der sauren Methylgruppe nucleophil

an der Reaktion teilnimmt. Untersuchungen zur Klärung des Reaktionsablaufs wurden nicht angestellt.

Schwefelkohlenstoff setzt sich mit dem Ylid 200 bei -78°C zu einem Festkörper um, dessen Niederschlagsmenge sich durch Rühren bei Raumtemperatur ständig verringert. Dieser nur einmal durchgeführte Versuch wurde deshalb unterbrochen und der Festkörper roh isoliert. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, IR und C,H-Analyse untermauern die Struktur des Zwitterions 209, einem Tetramethylvinamidinium-2-dithiocarboxylat, dessen Bildung einer Rückreaktion zu der von Gompper²⁸⁴ vorgestellten Carbenerzeugung entspricht. Reinigungsversuchen durch Umkristallisation widersetzt sich 209 durch Zersetzung.

Mit drei Äquivalenten Phenylisocyanat reagiert 200 in einer dipolaren $[2+3]$ -Cycloaddition zu einem Δ^3 -Pyrrolin-1-on-derivat 210, das sich chromatographisch nur anreichern läßt (Schema 39, Bild 11). Die Struktur von 210 ist $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht eindeutig festzulegen. Neben der Δ^2 -Pyrrolinstruktur ist auch ein Δ^2 -Isomeres denkbar, das sich leicht aus dem Primärprodukt 210 der $[2+3]$ -Cycloaddition durch Umlagerung zum nicht carbonylkonjugierten Fünfring bilden müßte. Deshalb ist die Struktur von 210 als wahrscheinlich anzunehmen, was auch durch die Hydrolyse zu 211 bestätigt wird.

Ein Δ^2 -Pyrrolinon der vorgeschlagenen Struktur sollte sich mit Wasser zu einem Succinimid- oder Maleinsäureimidderivat umsetzen, da nach der Hydrolyse der Enaminfunktion mit einer Tautomerisierung der Enolstruktur zum Säureamid zu rechnen ist (Schema 40).



Die schonend mit Kieselgel und feuchtem Chloroform durchgeführte Hydrolyse liefert eine offenkettige Verbindung **211**, die sich nur auf ein Δ^3 -Pyrrolinon **210** zurückführen läßt. Ein zunächst erwartetes Δ^5 -3-Hydroxypyrrolinon (Schema 40) läßt sich mit ^1H - und ^{13}C -spektrioskopischen Befunden nicht in Einklang bringen. Vergleicht man die Spektren von Bild 11

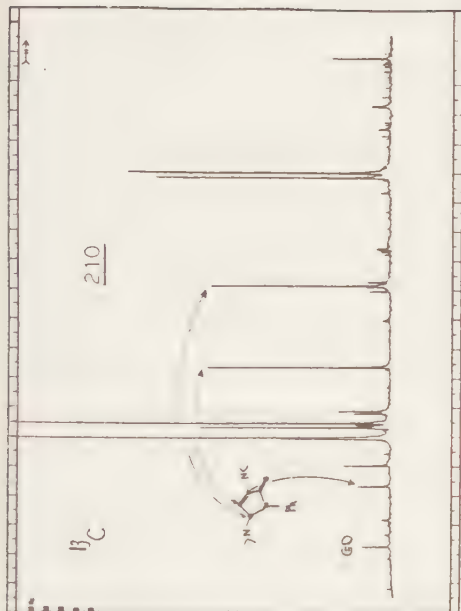
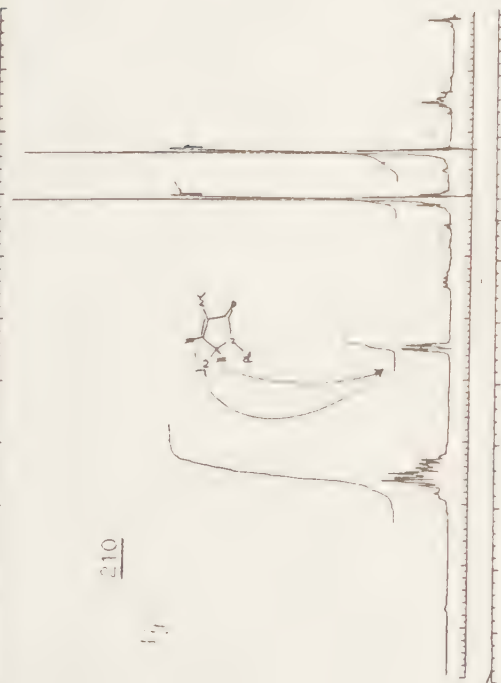
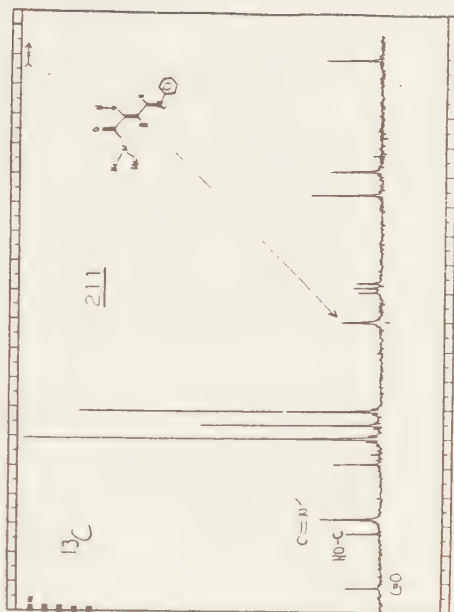


Bild 11



im Hinblick auf die strukturelle Änderung beim Übergang von 210 zum cyclischen Enol, so sollte nicht mit einem so großen Unterschied im Aufbau der Spektren zu rechnen sein. Vor allen Dingen widersprechen die Signale für Dimethylaminogruppe und "Aminalproton" bei 7.9 ppm einer solchen Struktur. Man muß vielmehr annehmen, daß die Reaktion nicht auf dieser Hydrolysestufe stehen bleibt, sondern unter Aminbeteiligung zur Ringöffnung führt. So könnte unter Säurekatalyse durch nucleophilen Aminangriff an das Säureamidkohlenstoffatom eine Ortho-imidsäurestufe durchlaufen werden, die unter Ringöffnung zu Säureamidfunktion und Aminalfunktion führt. Die Dimethylaminabspaltung liefert schließlich 211, das mit den spektroskopischen Befunden im Einklang steht.

Ergebnislos verliefen die Umsetzungen von 200 mit Cyclohexen, N-Phenylmaleinsäureimid, Diphenylacetylen, Phenylpropionlsäure-ethylester, Phenylsenföhl, Aldiminen, Arylchloriden, Trimethyl-chlorsilan und Isobuttersäurechlorid.

Vergleicht man die Carbenherzeugung bei tiefen Temperaturen mit der in situ-Methode von Gompper²³⁴, so hat der Phosphonatweg den Nachteil, daß sich während der Metallierungszeit von 3.5 h ein Teil des erzeugten Carbens offensichtlich zersetzt. Hinzuzurechnen ist noch die unbekannte Zeitdauer, die das Carben zur Umsetzung mit dem Elektrophil braucht. Dies wird durch die Reaktion von 200 mit Benzylbromid bei -78°C belegt: auf Grund einer benötigten längeren Reaktionszeit erhält man kein entsprechendes Vinamidiniumsalz, sondern Dibenzyl dimethylammoniumperchlorat, das sich aus Zersetzungsprodukten bilden

muß. Der Gehalt an Lithiumdiethylphosphit der Reaktionslösung stört bisweilen die Umsetzung zwischen Carben und Elektrophil, indem es als unerwünschtes Nucleophil am Reaktionsablauf teilnimmt.

Die Vorteile einer Tieftemperaturmethode gegenüber Umsetzungen bei drastischen Bedingungen liegen andererseits jedoch klar auf der Hand: neben der Möglichkeit der Bildung von thermisch labilen Produkten ist mit einer größeren Selektivität in Konkurrenzfällen zu rechnen.

200 ist als vinyloges Carben des Bis-dimethylamino-carbens oder allgemeiner von bis-donorsubstituierten Carbenen aufzufassen.

Solche Carbene addieren sich an elektrophile, nicht aber an nucleophile Doppelbindungen und werden deshalb als nucleophile Carbene bezeichnet, die wegen ihrer relativ großen Stabilität



X	Y	Lit.
RO	RO	293,294,299
RS	RS	295-302
R ₂ N	R ₂ N	303-308
R ₂ N	RS	309-314

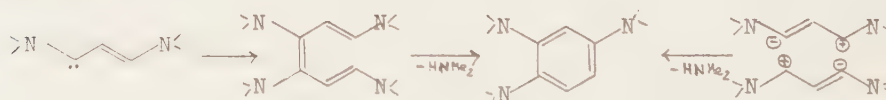
dimerisieren²⁹². In den wenigsten Fällen handelt es sich bei der Dimerenbildung um eine Reaktion zwischen Carbenen, man muß vielmehr annehmen, daß sich das intermediär gebildete Carben mit seiner Vorstufe umsetzt und dann unter Eliminierung eines geladenen Teilchens in das Ethylenderivat übergeht. Exemplarisch soll hier je ein Fall mit kationischer²⁹⁹ und

anionischer²⁹⁵ Vorstufe genannt werden. Betrachtet man die Nucleophilie der Carbene, so ist diese Eigenschaft bei der Stickstoff-stabilisierten Spezies am deutlichsten ausgeprägt^{310, 315, 316}, gefolgt von den Dialkoxy- und Dialkylthiocarbenen³²⁵.

Die erhaltenen elektronenreichen Olefine dissoziieren entgegen früheren Angaben^{303, 307} mit einer Ausnahme³¹² nicht³¹⁷ in Carbene, sondern reagieren mit Elektrophilen bevorzugt unter Spaltung der zentralen Doppelbindung³¹⁸.

Versuche zur Dimerisierung von 200 scheitern. Bei verkürzter Metallierungszeit bei tiefer Temperatur (2.5 statt 3.5 h) erhält man nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur und einstündigem Rückflußkochen sehr wenig Rohprodukt aus der organischen Phase der wässrigen Aufarbeitung. Die Destillation im Kugelrohr-ofen liefert eine Fraktion, deren ¹H-NMR-Spektrum im Vinylbereich Signale enthält, die keinem Triaminobenzol zugeordnet werden können (eine entsprechende Vergleichssubstanz wurde dargestellt). Selbst wenn man ein Dimerisierungsprodukt in

Schema 41



Gestalt eines 1,2,4-Tris-dimethylamino-benzols erhalten würde, ließe sich nicht entscheiden, ob das Dimere über eine dipolare [3+3]-Cycloaddition (Ylidstruktur) oder eine 1,1-Carbenkombination (Carbenstruktur) entsteht, Versuche, das Tetrakis-dimethylamino-hexatri-1,3,5-en durch nichtwässrige

Aufarbeitungsmethoden zu fassen, schlagen fehl. Hier wirkt sich die schlechte Abfiltrierbarkeit des Lithiumphosphits sowie überhaupt der Salzgehalt der Lösung negativ aus.

5.2. Deprotonierung des 1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-3-methoxy-propen

Wie das vorhergehende Kapitel zeigt, führt die starke Donoreigenschaft einer Dimethylaminogruppe in 3-Stellung eines 1-Phosphonato-aminanions dazu, daß das Salz selbst bei tiefer Temperatur in Ylid und Phosphit zerfällt. Es liegt deshalb nahe, die Frage zu stellen, ob analoge Allylanionen mit schwächeren Donatoren in 3-Stellung sich ebenso verhalten.

Das in 3-Stellung Methoxy-substituierte Phosphonatoamin 213 läßt sich leicht, ausgehend von 3-Methoxypropanal, in das entsprechende Aminophosphonat 212 nach Fields¹⁵⁴ überführen, aus dem in 69 %iger Ausbeute über das Acyl-N,3-acetalphosphonat 213 als E/Z-Gemisch mit höherem E-Isomergehalt entsteht (Schema 42).

Die Deprotonierung von 213 mit tert.-Butyllithium bei -78°C führt wie bei 199 zu keinem stabilen Anion, sondern zur Bildung eines Ylids, das sich mit Methyljodid zu 202 (I = ClO₄, 9% Auss.) umsetzt. Daß das 2-Dimethylamino-but-3-enyliden-methylxoniumiodid nicht direkt beobachtet wird, ist auf dessen Umsetzung mit Dimethylamin aus Zersetzungsreaktionen des Ylids zurückzuführen. Die organische Phase der wässrigen Aufarbeitung liefert ein Rohproduktgemisch, dessen ¹H-NMR-Signale im Vinylbereich bei 4.9 ppm (d/d; J = 13/8.3 Hz) und 6.4 ppm

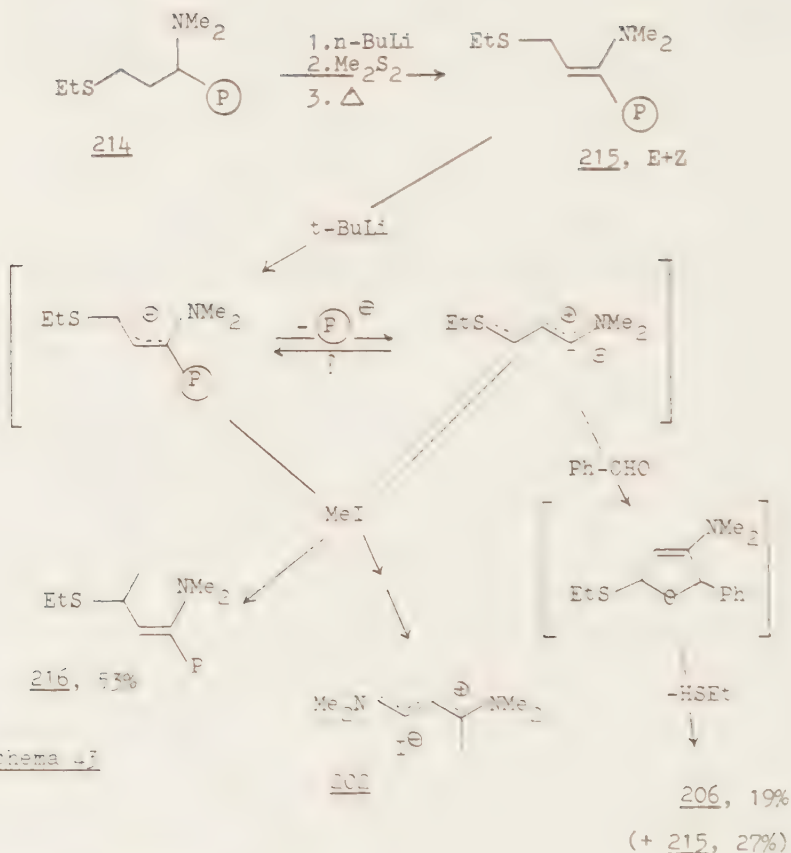
Benzaldehyd reagiert mit dem Ylid zum schon bekannten Furan-derivat 206 in 43 %iger Ausbeute (Schema 42). Da die nucleophilen und elektrophilen Zentren von Aldehyd und Ylid vorgegeben sind, läßt sich nur ein Furan ohne Methoxygruppe erwarten.

5.3. Deprotonierung des 1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-3-ethylthiopropen

Unter dem Gesichtspunkt der Stabilität von 1-Amino-1-phosphonato-allylanionen mit einem zusätzlichen Donor in 3-Stellung sollte sich der Schwefel von Sauerstoff und Stickstoff in zweifacher Hinsicht positiv abheben: einmal durch den geringeren Donor-Effekt und vor allen Dingen durch sein Bestreben, negative Ladungen in α -Stellung zu stabilisieren.

Die Ausgangsverbindung 215 ist in 62 %iger Ausbeute aus dem gesättigten 3-Ethylthiophosphonat 214 über das Acyl-N,S-acet 1-phosphonat gut zugänglich. 215, das als E/Z-Gemisch mit höherem E-Isomerenanteil anfällt, läßt sich mit tert.-Butyllithium bei -78°C zum Anion deprotonieren (Schema 43).

Mit dem Elektrophil Methyljodid erhält man in 53 %iger Ausbeute das 4-methylierte Produkt 216. Daneben läßt sich in der wässrigen Phase der Aufarbeitung noch ein geringer Gehalt an Vinamidiniumsalz 202 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen. Die Frage, ob die Eliminierung von Phosphit zum Ylid jetzt mit der 3-Ethylthiogruppe langsamer geworden ist, oder ob ein Gleichgewicht vorliegt, läßt sich nicht ohne zusätzliche



Schema 47

Versuche beantworten.

Die hohe α -Selektivität des Elektrophilangriffs steht im Einklang zu den Untersuchungen in Kap. 3. Während das Anion von **117** (208: $\text{SEt} = \text{H}$) mit Methyljodid noch 22% α -Angriff liefert, ist eine zusätzliche Stabilisierung der α -Stellung im Anion von **215** durch die Ethylthiogruppe zu vermuten, die zu 100 % α -Angriff führt. Eine Erklärung mit sterischen Faktoren

scheidet aus, da man in diesem Fall eine Verschiebung des α/γ -Verhältnisses in Richtung des α -Angriffs beobachten müßte.

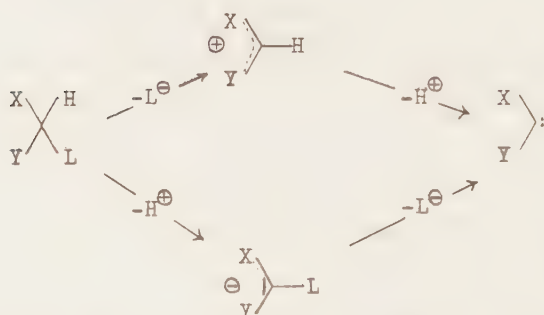
Die Umsetzung mit Benzaldehyd führt zum Furan 206, das zusammen mit Edukt bei der Destillation übergeht. Da bei der Methylierung des Anions kein Ausgangsprodukt gefunden wird, muß man annehmen, daß bei der Abreaktion mit Benzaldehyd eine Protonenquelle vorhanden sein muß, wie etwa das bei der Aromatisierung entstehende Ethylmercaptan (Schema 43). Es wurde deshalb ein zweiter Versuch durchgeführt, der sich durch längere Metallierungsdauer (zusätzlich 3.5 h bei RT) vom vorhergehenden unterscheidet. Die längere Zeitspanne sollte den Zerfall des Anions zum Ylid begünstigen, vorausgesetzt, daß es sich um keine Gleichgewichtsreaktion zwischen Allylanion und Carben handelt. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts läßt in keiner Hinsicht eine Änderung erkennen, was die Annahme eines Gleichgewichts unterstützt. Weitere Untersuchungen wurden unterlassen.

5.4 Erzeugung und Umsetzung des Bis-dimethylamine-Carben:

Betrachtet man die Anionen der Verbindungen 199, 217 und 219 als Vinyloge des Anion $\text{C}^--\text{CH}_2/\text{NR}_2$, X, wobei X = -NR₂, OR und -OR, so kann man durch Rückanwendung des Vinylogieprinzips mit einem ähnlichen Verhalten dieser Anionen rechnen.

Deutlicher wird das allgemeine Prinzip der Erzeugung vinylogischer Carbene anhand des Schemas 44³¹⁹ (L. Abramowitz, 1961).

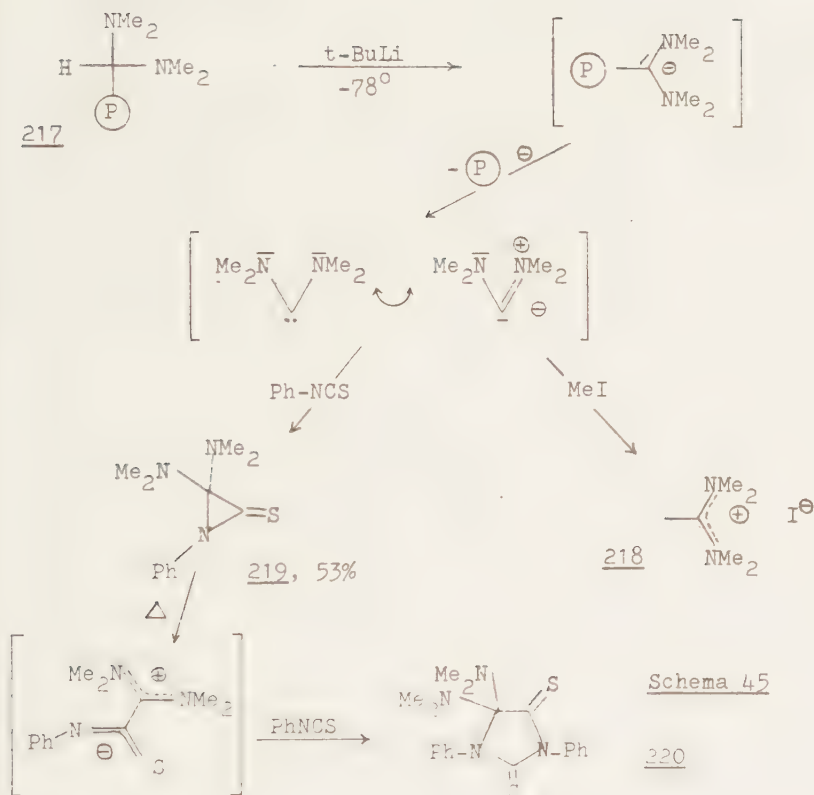
X und Y = N,S,O): neben anderen Möglichkeiten zur Carbenerzeugung dominiert die Abspaltung von HL aus hochsubstituierten Methanen. Diese Eliminierung kann als Stufenreaktion auf zwei Arten geschehen. Die erste Möglichkeit - sie wird meist bei Orthoestern und verwandten Verbindungen erfolgreich angewandt - besteht in der thermischen Dissoziation in ein stabilisiertes



Schema 44

Kation, das mit einer Base zum Carben deprotoniert wird (Lit. Bsp.: 299,304,305,309,311,313,320,321). Die umgekehrte Reihenfolge der HL-Abspaltung wird ebenfalls beobachtet: das Molekül wird durch Deprotonierung in ein Anion überführt (z.B. $(\text{PhS})_3\text{C}^-$ ³⁰⁰), das dann spontan unter L⁻-Eliminierung in ein Carben übergeht. Als häufigstgenannten Vertreter dieses Typs kann man die Dichlorcarben-Erzeugung aus Chloroform ³²² ansehen.

Wie die Vorgänger der in Kap. 5 besprochenen vinylogenen Carbene, die man nach der Erzeugungsmethode dem zweiten Typ zuordnen muß, bietet die Verbindung 217 gute Voraussetzungen zur Carben-erzeugung (Schema 45). Die durch die Phosphonatogruppe



erleichterte Deprotonierung führt zu einem Anion, das in den beiden Dimethylaminogruppen zwei starke Donatoren hat, die die Eliminierung der recht guten Abgangsgruppe Phosphit ermöglichen und zudem das Carben relativ gut stabilisieren. Wie wichtig gerade die Donorfähigkeit für diese Art der Carben-erzeugung ist, wird durch die Stabilität der Anionen von Schwefelanaloga bewiesen^{273,276} (Schema 44: X,Y = RS, L = (P)),

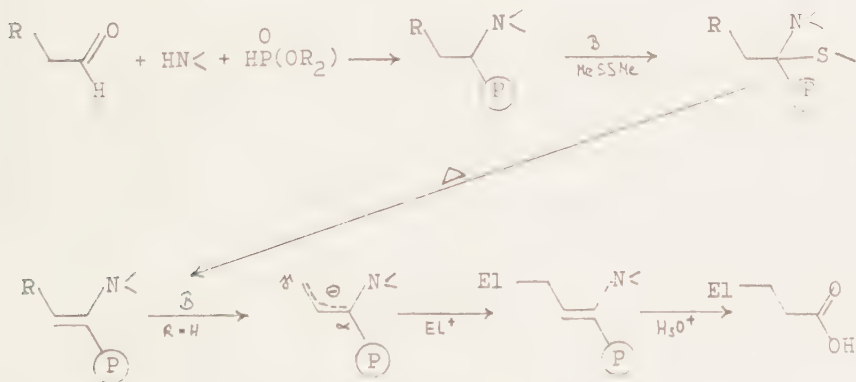
die sich mit Carbonylverbindungen zu Wittig-Horner-Produkten umsetzen.

Die Deprotonierung von 217 mit tert.-Butyllithium bei -78°C führt unter Phosphitabspaltung zum Bis-dimethylamino-carben, das sich mit Methyljodid in Analogie zur vinylogenen Verbindung 199 zu einem Acetamidiniumsalz 218 umsetzt (Schema 45). Interessanter verläuft die Reaktion des Carbens mit Phenylsenfö. Das bei tiefer Temperatur zugesetzte Elektrophil reagiert mit dem Carben zu einem Aziridinthion 219 in einer Ausbeute von 53%.- während in einer jüngeren Arbeit mit Dimethoxy- und Dimethylamino-methoxycarbenen und Phenylsenfö oder -isocyanat nur 1:2-Addukte erhalten werden^{316,320,321}. Dieses 1:1-Addukt wird dagegen nicht bei Raumtemperatur erhalten, vielmehr entsteht das 2:1-Addukt 220, daß sich über eine offenkettige zwitterionische Struktur, wie sie anderweitig auch in diesem Zusammenhang diskutiert wird^{316,320}, aus 219 bilden muß (Schema 45). Die Existenz des thermolabilen Aziridinthions 219 ist demnach der Möglichkeit zu verdanken, Carbene bei tiefen Temperaturen zu erzeugen und umzusetzen.

6. Zusammenfassung

Auf einem neuen Syntheseweg über die bisher nicht faßbaren Acyl-N,S-acetalphosphonate wird eine Anzahl von 1- und 1,3-Donor-substituierten Alkenylphosphonaten dargestellt. Diese Methode ist für in 2-Stellung monosubstituierte Phosphonatoenamine breit anwendbar und zeigt sich den bisher bekannten Darstellungsweisen weit überlegen.

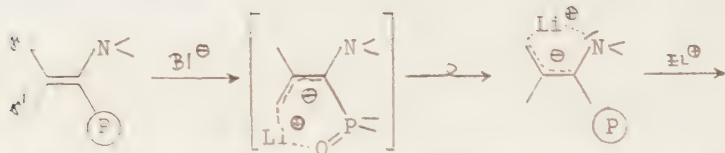
Die 1-Phosphonatoenamine werden mit tert.-Butyllithium zu 1-Phosphonato-1-dimethylamino-allylanionen - einer Spezies, die die präparativ wertvollen Teilsysteme der Enamin- und Phosphonatoallylanionen mit ausgeprägter entgegengesetzter Regioselektivität besitzt - deprotoniert und mit einer Anzahl von Elektrophilen umgesetzt. Aufgrund der hohen β -Selektivität dieser Anionen werden fast ausnahmslos nur β -Substitutionsprodukte erhalten, die sich mit Säure zu den entspre-



chenden Carbonsäuren hydrolysieren lassen. 1-Phosphonato-1-dialkylamino-allylanionen sind demnach als Reagents für die Synthese von

Leider ist die Nucleophilie dieser Anionen nur mäßig, so daß allein Umsetzungen mit primären Alkyljodiden und -bromiden neben sekundären Alkyljodiden präparativ sinnvoll erscheinen.

In β -Stellung dialkylierte Phosphonatcenamine zeigen allerdings eine präparativ gut nutzbare Eigenart: aufgrund einer ausgeprägten Differenzierung der Base zwischen kinetisch und thermodynamisch saurem Proton tritt ein Metallierungs-/Umlagerungsmechanismus auf, der eine gezielte Funktionalisierung der diastereotopen Alkylgruppen zuläßt. Es zeigt sich, daß die kinetisch gesteuerte Deprotonierung der zum Phosphonatrest α -ständigen Alkylgruppe zunächst absolut vorrangig abläuft.



Durch eine anschließende schnelle Isomerisierung am C-Atom 2 des Allylteils wird immer das thermodynamisch stabilere Stickstoff-stabilisierte Anion gebildet, das dann mit dem angebotenen Elektrophil zum Produkt mit E-Konfiguration abreagiert. Auf diese Weise kann man die Protonen der Methylgruppen in η - bzw. η' -Stellung successiv bis zu dreimal substituieren.

Die Allylanionen zweier Phosphonateenamine werden ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch - ^{31}P -daten für heterosubstituierte Allylsalze sind so gut wie unbekannt - untersucht. Es zeigt sich, daß die Elektronendichteverteilung im Allylteil der eines

1-Phosphonato-allylanions entspricht, so daß die hohe γ -Regioselektivität der Reaktion dieser Anionen mit Elektrophilen auf eine sterische Hinderung der 1-Stellung zurückzuführen ist.

Da sich die Steuerung der Regioselektivität von 1-Phosphonato- γ -dimethylamino-allylanionen mit kovalenteren Metallionen als unbrauchbar erweist, werden weitere 1-Donor (= OR, OAc, SR)- γ -1-Phosphonato-allylanionen untersucht, da der Angriff in 1-Stellung durch Carbonylverbindungen zu interessanten Wittig-Hörner-Produkten führt. Entsprechend der Abnahme der sterischen Hinderung an C1 und den elektronischen Gegebenheiten im Allylanion wird mit Elektrophilen vermehrt α -Angriff beobachtet. Eine präparative Nutzung bietet sich jedoch nicht an.

Ein weiterer Donor in β -Stellung von Phosphonatsenaminen sollte den 1-Angriff erzwingen. Das Allylanionssystem weicht jedoch aus und geht unter Lithiumpheophit-Abspaltung in ein vinyloges nucleophiles Carben - eine so gut wie unbekannte Substanzklasse - über, das mit einer Reihe von Elektrophilen zu neuen Produkten umgesetzt wurde. Eine Variation der Donorstärke in β -Stellung des Phosphonatsenamins (Donor an C2): -NR₂, -OR, -SR) verhalf zu keinem Allylanionssystem mit ausgeprägtem α -Regioselektivitätsverhalten.

7. Experimenteller Teil

Ich danke Frau Kronenberger, Frau Sauerwein, Herrn Kreiling, Herrn Löwenstein und Herrn Schönke für die Aufnahme von Spektren, die Durchführung gaschromatischer Trennungen und Elementaranalysen.

Herrn Dr. Kalinowski danke ich für die Unterstützung beim Auswerten einiger ^{13}C -NMR-Spektren.

Fräulein Ulrike Hoß danke ich für die zeitweise Mitarbeit bei der Durchführung von Experimenten.

7.1 Geräte

- IR
1. Beckman Spectrophotometer IR 4250
 2. Perkin-Elmer 225 Infrarot-Gitterspektrophotometer

- ^1H -NMR
1. Varian A-60 Spectrometer
 2. Varian T-60 Spectrometer
 3. Jeol Minimar 100 Spectrometer (MNH 100)
 4. Varian XL-100 Spectrometer

- ^{13}C -NMR
1. Varian CFT-20 Spectrometer
 2. Varian XL-100 Spectrometer

Alle chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten (ppm), bezogen auf TMS als inneren Standard, angegeben.

Im folgenden steht s für Singulett, d für Dublett, t für Triplett, q für Quadruplett, sept für Septett und m für Multiplett. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale erfolgte, wenn notwendig, mit "off-resonance"-Spektren.

MS Varian GC/MS-System MAT III

GC Perkin-Elmer 900 Gaschromatograph
Säulenmaterial OV 101, automatischer Digitalintegrator

C,H,N 1. Heraeus-Micro-U Elementaranalysator

2. Carlo-Erba Elementaranalysator 1104

Die in dieser Arbeit aufgeführten Werte stimmen innerhalb der Schwankungsbreite der Geräte, die besonders für den Kohlenstoffgehalt flüssiger Proben recht beträchtlich ist, mit den berechneten Werten überein.

Fp,Kp Die Schmelzpunkte wurden mit einem Metallblock der Firma Wagner&Munz, München, bestimmt.

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Siedepunkte und Destillationsvakua können besonders bei niedrigen Drücken nur als Näherungswerte betrachtet werden, da meist mit einer Mikrodestillationsapparatur gearbeitet wurde. Thermisch empfindliche Substanzen wurden mit einem Glasrohrföfen GKR-50 der Fa. Büchi destilliert. Es können in diesen Fällen nur die Ofentemperaturen und nicht die Siedepunkte angegeben werden, die nach Angaben der Fa. Büchi ca. 20° C unter der Ofentemperatur liegen.

7.2 Reagenzien

Alle Arbeiten, die den Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit erfordern, wurden unter Schweiß-Argon (Messer-Griesheim) durchgeführt. Zur Trocknung wurde das Schutzgas bei der Entnahme durch ein ca. 1 m langes Glasrohr mit einer $\text{CaCl}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ -Füllung

geleitet.

Mit CaCl_2 vorgetrockneter Diethylether wurde mit Na/Benzophenon bis zur Blaufärbung geführt und anschließend in braune Flaschen abdestilliert.

Tetrahydrofuran wurde 12 h mit festem KOH gekocht, anschließend destilliert und mit K/Benzophenon bis zur Blaufärbung geführt und dann erneut destilliert. Zeitweise wurde die Trocknung nach der KOH-Behandlung mit einer Chromatographiesäule mit einer 3 Å-Molekularsiebfüllung (Riedel - De Haën) vorgenommen. n-Butyllithium in Hexan und tert.-Butyllithium in Pentan wurden von der Metallgesellschaft Frankfurt bezogen. Der Gehalt wurde durch doppelte Titration nach Gilman³³¹ bestimmt.

Diisopropylamin wurde über CaH_2 gekocht und dann abdestilliert.

7.3 Versuchsaufbau

Die Beschreibung bezieht sich auf einen 10 mmol-Ansatz. Bei Reaktionen im größeren und kleineren Maßstab sind entsprechende Reaktionsgefäße zu nehmen.

Ein 100 ml-Zweikolben (NS 14.5 und NS 29), der zuvor bei $120 - 140^\circ \text{C}$ getrocknet wurde, wird nach dem Abkühlen in einem Exsiccator mit einem Magnetrührstab, der seitliche NS 14.5-Schliff mit einem Schwanzhahn und der NS 29-Schliff mit einem 3-Wegehahaufsatz versehen. Die Übergangsstellen werden mit Parafilm (Fa. American Can Company) abgedichtet. Durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen der Apparatur mit Argon wird der Kolben mit Schutzgas gefüllt und mit Hilfe eines "Quecksilberblubbers" auf leichtem Überdruck gehalten.

7.4 Versuchsdurchführung

In den so vorbereiteten Kolben gibt man mit Hilfe einer Pasteurpipette durch den 3-Wegehahn die zu metallierende Verbindung, während trockenes Argon durch den Schwanzhahn ein- und durch den 3-Wegehahn ausströmt. Das Lösungsmittel, meist 10 ml Ether oder Tetrahydrofuran, wird mit einer med. Spritze zugefügt. Dann bringt man den Kolbeninhalt auf die gewünschte Reaktionstemperatur (RT, 0°C, -78°C etc.). Die häufig gewählte Reaktionstemperatur von -78°C wird durch Kühlung des Kolbens mit einer Kältemischung von Methanol/Trockeneis in einem Dewar-Gefäß erreicht. Dann tropft man im Argonstrom die Organometallverbindung mit Hilfe einer med. Spritze zu und fängt nach beendeter Metallierung das Anion mit dem gewählten Elektrophil ab. Feststoffe müssen als Lösungen zugegeben werden.

Aufarbeitung: der Reaktionsansatz wird im Schütteltrichter (100 ml) mit Wasser (10 ml pro 10 mmol-Ansatz) extrahiert, die wässrige Phase 3 mal mit 10 ml Ether ausgezogen und schließlich die vereinigten org. Phasen über wenig Natriumacetat getrennt.

7.5 Verwandte Abkürzungen

n-BuLi	n-Butyllithium
s-BuLi	sek.-Butyllithium
t-BuLi	tert.-Butyllithium
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
LDA	Lithiumdiisopropylamid
(P)	Diethylphosphonat
RT	Raumtemperatur

7.6 Versuchsbeschreibungen

Die Ausbeuteangaben beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf destilliertes Produkt.

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-ethan (111)

Nach Fields¹⁵⁴ werden 27.6 g (0.2 mol) Diethylphosphit im 250 ml-Zweihalskolben vorgelegt, ein Überschuß an Dimethylamin (15 g, 0.33 mol) einkondensiert und dann 8.8 g Acetaldehyd zugesetzt. Ausbeute 26 g (62.1 %)

farblose Flüssigkeit $K_p = 60-63^\circ \text{ C}/0.005 \text{ torr}$

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{P}$	ber.:	C 45.93	H 9.63	N 6.69
209.2	gef.:	C 45.63	H 9.76	N 6.49

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

$\delta = 1.20 \text{ ppm}$ (d/d; $J = \sim 17/7.4 \text{ Hz}$, P-CH-CH_3)
 $= 1.31 \text{ ppm}$ (t; $J = 7 \text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)
 $= 2.36 \text{ ppm}$ (d; $J = 1.0 \text{ Hz}$, N-CH_3)
 $= 2.84 \text{ ppm}$ (d/d; $J = 17.8/7.4 \text{ Hz}$, P-CH-)
 $= 4.08 \text{ ppm}$ (m; $\text{P-O-CH}_2\text{-}$)

IR (flüssig):

$\nu = 575, 720, 750, 790, 810, 940, 1025, 1090, 1160, 1180, 1195,$
 $1250, 1335, 1365, 1390, 1450, 2780, 2830, 2890, 2940 \text{ cm}^{-1}$

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-propan (112)

Nach Fields¹⁵⁴ werden 34.5 g (0.25 mol) Diethylphosphit, 14.5 g (0.25 mol) Propionaldehyd und überschüssiges Dimethylamin (20.5 g, 0.46 mol) umgesetzt.

Ausbeute 39.5 g (70.8 %)

farblose Flüssigkeit

Kp = 65° C/0.05 torr

$C_9H_{22}NO_3P$

ber.: C 48.42 H 9.93 N 6.27

223.3

gef.: C 48.36 H 10.18 N 6.09

^1H -NMR (CCl_4):

δ = 0.97 ppm (t; J=7.2 Hz, $\underline{CH}_3$ - CH_2 -CH)

= 1.29 ppm (t; J=7.2 Hz, O- CH_2 - $\underline{CH}_3$)

= 1.8 - 1.4 ppm (m; 2 H, CH_3 - CH_2 -CH)

= 2.43 ppm (d; J=2.1 Hz, N- $\underline{CH}_3$)

= 2.6 ppm (m; z.T. verdeckt, P- $\underline{CH}$ -N)

= 4.06 ppm (m; 4 H, O- CH_2 -)

IR (flüssig):

ν = 519, 583, 742, 783, 821, 995, 1023, 1055, 1101, 1164, 1190,
1222, 1248, 1300, 1390, 1454, 1465, 1480 cm^{-1}

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2-methyl-propan (112)

Nach Fields¹⁵⁴ werden 27.6 g (0.2 mol) Diethylphosphit, 20 g (0.44 mol) Dimethylamin und 14.4 g (0.2 mol) Isobutyraldehyd umgesetzt.

Ausbeute 27.5 g (57.9 %)

farblose Flüssigkeit

Kp = 64° C/0.01 torr

$C_{10}H_{24}NO_3P$

ber.: C 50.62 H 10.20 N 5.90

237.3

gef.: C 50.02 H 10.26 N 5.74

^1H -NMR (CCl_4):

δ = 1.12 ppm (d/d; J=6.0/2.8 Hz, -CH($\underline{CH}_3$)₂)

$\delta = 1.31 \text{ ppm (t; } J=7.0 \text{ Hz, } -\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)$
 $= 1.7\text{--}2.3 \text{ ppm (m, breit; 2 H: } -\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{P}-\text{CH})$
 $= 2.47 \text{ ppm (d; } J=2.8 \text{ Hz, N}-\text{CH}_3)$
 $= 4.08 \text{ ppm (m; } -\text{O}-\text{CH}_2\text{--})$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CHCl_3):

$\delta = 16.6 \text{ ppm (d; } J=4.3 \text{ Hz, } -\text{O}-\text{CH}_2\text{--CH}_3)$
 $= 21.4 \text{ ppm (d; } J=10.7 \text{ Hz, } \text{CH}_3\text{--CH--})$
 $= 28.5 \text{ ppm (d; } J=8.3 \text{ Hz, } (\text{CH}_3)_2\text{CH--})$
 $= 42.8 \text{ ppm (d; } J=2.2 \text{ Hz, N}-\text{CH}_3)$
 $= 60.6 \text{ ppm (d; } J=7.9 \text{ Hz, } -\text{O}-\text{CH}_2\text{--})$
 $= 61.1 \text{ ppm (d; } J=7.8 \text{ Hz, } -\text{O}-\text{CH}_2\text{--})$
 $= 69.1 \text{ ppm (d; } J=129.7 \text{ Hz, P}-\text{C}-\text{N})$

IR (flüssig):

$\nu = 510, 585, 795, 845, 955 \text{ (b), } 1040 \text{ (b), } 1160, 1190, 1245,$
 $1325, 1365, 1390, 1445, 1470, 1730 \text{ (?) cm}^{-1}$

Bemerkung: IR zeigt eine Verunreinigung an

2-Dimethylamino-2-diäthylphosphonat-propan 111

Substrat: Aminophosphonat 111

Ansatz: 2.09 g (10 mmol) Lösungsmittel: 20 ml Ether

Metallierung: 2.5 h bei -78°C mit 11 mmol n-BuLi

Elektrophil: MeI bei -78°C , über Nacht RT

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 1.6 g (71.7 %)

farblose Flüssigkeit $K_p = 52^\circ \text{C}/0.005 \text{ torr}$

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$

ber.: C 48.42 H 9.93 N 6.27

223.3

gef.: C 48.04 H 9.98 N 6.01

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

δ = 1.23 ppm (d; $J=15.0$ Hz, P-C-CH_3)
= 1.31 ppm (t; $J=7.0$ Hz, -O-C-CH_3)
= 2.39 ppm (d; $J=1.9$ Hz, N-CH_3)
= 4.07 ppm (d,q; $J=8.2/7.0$ Hz, $\text{-O-CH}_2\text{-}$)

IR (flüssig):

ν = 540, 645, 733, 788, 899, 954, 1000, 1028, 1053, 1095,
1162, 1180, 1230, 1248, 1380, 1390, 1460(b) cm^{-1}

Halogenierungsversuche an 111

Ansatz: 2.09 g (10 mmol) 111 Lösungsmittel: 20 ml Ether

Metallierung: 2-3 h mit 11 mmol n-BuLi bei -78°C

Aufarbeitung: wässrig ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung)

a) Zusätzlich noch 11 mmol LDA vorgelegt. Mit 2.54 g (20 mmol) Iod in 25 ml Ether bei -78°C umgesetzt unter sofortiger Entfärbung.

Destillation: $70^\circ\text{C}/0.01$ torr, 0.65 g Produktgemisch aus 52 % 111 und 48 % 116 ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch aus dem Integrationsverhältnis der N-Me-Peaks).

b) Ansatz und Bedingungen wie unter a), jedoch Iod-Lösung gekühlt (-78°C) vorgelegt und Anionen-Lösung (-78°C) mit einem gebogenen Überführungsstück in einem Guß zum Elektrophil gegeben.

Destillation: $65-70^\circ\text{C}/0.05$ torr, 0.8 g Produktgemisch aus 54 % 111 und 46 % 116 (Integrationsverhältnis der N-Me-Peaks)

c) Ansatz und Bedingungen wie unter a), nur wird mit 20 mmol

Iod-Lösung bei -30°C in einem Guß umgesetzt.

Destillation: $65-70^{\circ}\text{C}/0.01\text{ torr}$, 0.7 g Produktgemisch aus $75\% \text{ 111}$ und $25\% \text{ 116}$

a) Ansatz bei -78°C normal metallisiert, dann auf -100°C abge-
kühlt (Meth. Trenkner's II. N₂) und eine vorgetrocknete 0.5 g
 10 mmol Iod-haltige Etherlösung mit einem gewissen Überschuß-
angegeben eingetragen. Iod fiel am Teil aus. 20 min rühren
bei -80 bis -100°C , über Nacht bei RT.

Destillation: $60^{\circ}\text{C}/0.05\text{ torr}$, 0.5 g Gemisch, bestehend aus
 $67\% \text{ 111}$ und $33\% \text{ 116}$, neben weiteren Verunreinigungen.

e) Die Anionenlösung wird bei -78°C mit 1.96 g (10 mmol)
 $1,2$ -Dibromethan in 5 ml Ether umgesetzt. Nachdem 1 h bei dieser
Temperatur und 1 h bei RT geschüttelt wurde, wird aufgearbeitet.
Destillation: $105-110^{\circ}\text{C}/0.1\text{ torr}$, 0.9 g bestehend aus $70\% \text{ 111}$
und $30\% \text{ 116}$ (Integrationsverhältnis der N-Me-Peaks).

f) Bei -78°C wird das Anion mit 1.8 g (10.8 mmol) Tetrachlor-
äthylensulfid umgesetzt. 1 h bei RT weitergeschüttelt, 0.5 g (37 mmol)
Natriumacetat zugesetzt und über Nacht gerührt.
Destillation: $60-65^{\circ}\text{C}/0.05\text{ torr}$, 0.9 g bestehend aus $70\% \text{ 111}$
und $30\% \text{ 116}$ (Integrationsverhältnisse der N-Me-Peaks).

Halogenierungsversuche an 112

Ansatz: 2.23 g (10 mmol) in 20 ml Ether

Metallierung: 11 mmol n-BuLi bei -78°C , 3.5 h

Elektrophil: I₂

a) bei -78°C wird eine Lösung von 2.54 g (10 mmol) Iod in
 10 ml Ether zugetropft. Ein brauner Schlamm setzt sich an der

Kolbenwandung ab. 1.5 h bei tiefer Temperatur gerührt, über Nacht mit 5 g Triethylamin.

Rohprodukt: 0.3 g. Neben Verunreinigungen sind zu 70 % 117 und 30 % 117 enthalten (Integrationsverhältnis der N-Me-Peaks).

b) Bei -78°C wird zur anionischen Lösung 1.27 g Iod in 20 ml Ether portionsweise zugegeben, 30 min weitergerührt und dann wässrig aufgearbeitet.

Destillation: $30-100^{\circ}\text{C}/0.01$ torr, 1.15 g Gemisch, das zu 75 % 112 und zu 25 % 117 enthält (Integrationsverhältnis der N-Me-Peaks).

Halogenierung von 113

Ansatz: 2.37 g (10 mmol) in 20 ml Ether

Metallierung: 2 h bei 0°C mit 11 mmol n-BuLi bei 0°C

Elektrophil: bei -78°C 2.57 g (10 mmol) Iod in 20 ml Ether zugetropft

Bei -78°C 1/2 h lang gerührt, weiter 3 h lang bei RT. Es fällt ein leuchtend gelber Niederschlag.

Aufarbeitung: wässrig

Destillation: $45^{\circ}\text{C}/0.001$ torr, 0.4 g Produktgemisch, in der Hauptsache bestehend aus 81 % 114 und 19 % 115 (Integrationsvergleich der Methylsignale in 2-Stellung, $^1\text{H-NMR}$).

Einem Parallelansatz wurde nach der Niederschlagsbildung Triethylamin zugesetzt und über Nacht gerührt. Der homogene Ansatz lieferte nach der wässrigen Aufarbeitung keinen erhöhten Anteil an 118 im Rohproduktgemisch.

Dimethylamino-diethylphosphonato-methan 119¹⁶⁷

27.6 g (0.2 mol) Diethylphosphit werden vorgelegt, 17.5 g (0.59 mol) Dimethylamin einkondensiert und dann 0.2 mol Formaldehydlösung (33 %ig, wässrig) zugesetzt. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat wird im Vakuum destilliert.

Ausbeute 25 g (64 %)

farblose Flüssigkeit

Kp = 62-64° C/0.005 torr

$C_7H_{18}NO_3P$

ber.: C 43.07 H 9.30 N 7.18

195.2

gef.: C 42.82 H 9.37 N 7.16

^1H -NMR (CCl_4):

δ = 1.30 ppm (t; J=7.0 Hz, -O-CH₂-CH₃)

= 2.33 ppm (s; N-CH₃)

= 2.58 ppm (d; J=11.5 Hz, P-CH₂)

= 4.07 ppm (d/d; J=8.0/7.0 Hz, -O-CH₂)

Halogenierungsversuche an 119

Umsetzung von 119 mit n-BuLi/MeI:

Ansatz: 1.95 g (10 mmol) 119 in 20 ml Ether

Metallierung: 2 1/4 h bei -78° C mit 11 mmol n-BuLi

Elektrophil: 1.42 g (10 mmol) MeI in 10 ml Ether bei -78° C

Aufarbeitung: wässrig nach 2 h Rühren bei -78° C

Ausbeute: 0.4 g (19.1 %) Destillat an 111

Die wässrige Phase der Aufarbeitung enthält den Rest an 111,

119 ist in keiner Phase auszumachen (^1H -NMR-spektroskopisch).

1.2-Bis-dimethylamino-1.2-bis-diethylphosphonato-ethan (120)

Substrat: 12.5 g (64 mmol) 119 in 60 ml Ether

Metallierung: 2 h mit 70.4 mmol bei -78°C

Elektrophil: 8.13 g (32 mmol) Iod in Ether bei -78°C zuge-
tropft

Aufarbeitung: wässrig, destillativ

Aus der hochsiedenden Fraktion ($115-132^\circ\text{C}/0.01\text{ torr}$) kristal-
lisiert im Eisschrank ein weißer Festkörper, der mit Petrol-
ether ($30-50^\circ\text{C}$) gewaschen wird.

Ausbeute 1.35 g (10.9 %)

weißer Festkörper $\text{Kp} \sim 130^\circ\text{C}/0.01\text{ torr}$ (Zersetzung)

$\text{Fp} = 99^\circ\text{C}$

$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$	ber.:	C 43.30	H 8.87	N 7.21
388.4	gef.:	C 43.00	H 8.77	N 7.21

^1H -NMR (CCl_4):

$\delta = 1.30\text{ ppm}$ (t; $J \sim 7\text{ Hz}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

$= 1.34\text{ ppm}$ (t; $J \sim 7\text{ Hz}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

$= 2.42\text{ ppm}$ (s; $\text{N}-\text{CH}_3$)

$= 3.25\text{ ppm}$ (d; $J = 2.6\text{ Hz}$, $\text{P}-\text{CH}_2-$)

$= 4.05\text{ ppm}$ (m; $-\text{O}-\text{CH}_2-$)

IR (KI):

$\nu = 478, 547, 720, 774, 804, 942, 958, 1020, 1050, 1098, 1144,$
 $1168, 1230, 1283, 1340, 1363, 1386, 1445, 1470\text{ cm}^{-1}$

1,2-Bis-dimethylamino-1-diethylphosphonato-ethen (121)

Substrat: 1.95 g (10 mmol) 119 in 10 ml Ether

Metallierung: 3 h mit 11 mmol n-BuLi bei -78° C

Elektrophil: 1.88 g (10 mmol) 1,2-Dibromethan

Nach 45 min wurde 1 g (19 mmol) Natriummethanolat bei RT zugesetzt und über Nacht gerührt

Aufarbeitung: Wässrig, destillativ

Ausbeute: 0.45 g (36 %) 121

farblose Flüssigkeit

Kp = 69° C/0.01 torr .

$C_{10}H_{23}N_2O_3P$

ber.: C 47.99 H 9.26 N 11.19

250.3

gef.: C 47.55 H 9.57 N 11.15

^1H -NMR (CCl_4):

δ = 1.28 ppm (t; J=7.0 Hz, O-CH₂-CH₃)

= 2.43 ppm (d; J=2.6 Hz, N-CH₃)

= 3.03 ppm (s; N-CH₃)

= 3.93 ppm (m; O-CH₂-)

= 6.27 ppm (d; J=11 Hz, H-C=C-P - cis-Kopplung)

IR (flüssig):

ν = 588, 760, 785, 840, 945, 1025, 1050, 1095, 1225, 1360,
1385, 1625 cm^{-1}

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2,2-dichlor-ethen (122)

Substrat: 5.7 g (29.2 mmol) 119 in 30 ml Ether

Metallierung: 2 h mit 33 mmol n-BuLi bei -78° C

Elektrophil: 5 g (33 mmol) Tetrachlorkohlenstoff in 10 ml
Ether bei -78° C

Aufarbeitung: wässrig, nachdem 1 h bei -78°C und über Nacht bei RT gerührt wurde.

Destillation bei 0.01 torr a) Kp bis 70°C , 0.9 g verunreinigtes 119

b) Kp $70-83^{\circ}\text{C}$, 0.9 g, zu 83 % bestehend aus 122, zu 17% aus 119

c) Kp $83-100^{\circ}\text{C}$, 0.6 g, enthält 122 und 121 (1:1)

122 wurde aus einem anderen Ansatz gaschromatographisch abgetrennt und durch MS identifiziert.

farblose Flüssigkeit

Kp $\sim 87^{\circ}\text{C}/0.01\text{ torr}$



276.1

MS: M^+ (Triplett): 275, 277 und 279 im Verhält. 15:9:2

Eine C,H-Analyse wurde nicht angefertigt

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

δ = 1.38 ppm (t; $J=7\text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)

· 2.68 ppm (d; $J=2\text{ Hz}$, N-CH_3)

= 4.07 ppm (d/q; $J=8/7\text{ Hz}$, $\text{C-CH}_2\text{-}$)

Umsetzung von 119 mit $(\text{CH}_2\text{Br})_2$ zu 120

Substrat: 1.95 g (10 mmol) 119 in 20 ml Ether

Metallierung: 2 h mit 11 mmol n-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 1.88 g 1.2-Dibromethan in 10 ml Ether bei -78°C

Aufarbeitung: wässrig, beim Abziehen der etherischen Phase fällt ein weißer Festkörper aus.

Ausbeute: 0.3 g (15.5 %) 120

Umsetzung von 119 mit Methyleniodid

Substrat: 1.95 g (10 mmol) 119 in 15 ml THF

Metallierung: 2 h mit 11 mmol n-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 1.8 g (10.4 mmol) CH_2I_2 in 5 ml Ether bei -78°C

Aufarbeitung: wässrig, nachdem über Nacht bei RT gerührt wurde

Destillation: $K_p = 70-80^{\circ}\text{C}/0.05\text{ torr}$

Ausbeute: 0.7 g, enthält 111 und 116 (81:36, Integrationsverhältnis der Vinylprotonen). Der Vorlauf enthält Edukt.

1-Dimethyl-1'-diethylphosphonato-ethen (116)¹⁵³

a) Substrat: 3.14 g (15 mmol) 111 in 25 ml Ether

Metallierung: 16.5 mmol n-BuLi 3 h bei -78°C

Elektrophil: 1.55 g (16.5 mmol) Dimethyldisulfid in 15 ml

Ether langsam eingetropft

Aufarbeitung: über Nacht gerührt, dann wässrig aufgearbeitet und destilliert

Ausbeute: 1.42 g (45.7 %) 116

b) Ansatz wie unter a), jedoch nach der Umsetzung mit Dimethyldisulfid den Kolben aus dem Kaltsbad genommen und 30 min bei RT gerührt. Dann wässrig aufgearbeitet und die organische Phase über Nacht getrocknet (Na_2SO_4).

Ausbeute: 2.35 g (75.7 %) 116

c) Ansatz wie unter a), jedoch bei 0°C mit n-BuLi 2 h metalliert. Dann tropft man das Dimethyldisulfid in 15 ml Ether zu. Ein weißer Festkörper fällt aus. Nach 15-20 min wird wässrig aufgearbeitet, über Na_2SO_4 getrocknet und dann destilliert.

Ausbeute: 2.60 g (84 %) 116

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 1-Phosphonatoenaminen

15 mmol 1-Aminoalkylphosphonat werden in 25 ml trockenem Diethylether unter Argon mit 16.5 mmol n-BuLi bei 0° C versetzt. Nach 2 h tropft man bei 0° C eine Lösung von 1.56 g (16.5 mmol) Dimethyldisulfid in 3 ml Diethylether zu. Es fällt ein weißer Niederschlag aus. Danach rührt man 20 min bei RT, schüttelt mit 5 ml Wasser aus, extrahiert die wässrige Phase dreimal mit Ether⁺ und rührt anschließend die vereinigten etherischen Phasen etwa 2 h über wasserfreiem Natriumsulfat. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird 45 min bei 0.005 torr unter Rückfluß gekocht und anschließend destilliert.

⁺ je 10 ml

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-ethen (116)¹⁵³

Darstellung: siehe allgemeine Vorschrift

Ausbeute: 2.60 g (83.7 %)

farblose Flüssigkeit

Kp = 69° C/0.005 torr

$C_8H_{18}NO_3P$	ber.:	C 46.37	H 8.76	N 6.76
207.2	gef.:	C 46.13	H 8.99	N 6.62

¹H-NMR (CCl₄):

- δ = 1.30 ppm (t; J=7.0 Hz, O-CH₂-CH₃)
- = 2.74 ppm (s; N-CH₃)
- = 4.02 ppm (d/q; J=8.5/7.0 Hz, O-CH₂-)
- = 4.32 ppm (d; J=39.0 Hz, P-C=C-H trans)
- = 4.75 ppm (d; J=16.0 Hz, P-C=C-H cis)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.3 ppm (d; J=6.2 Hz), 41.3 ppm (d; J=6.4 Hz), 62.1 ppm (d; J=5.9 Hz), 98.9 ppm (d; J=17.0 Hz), 144.9 ppm (s; J=195.3 Hz)

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-prop-1-en (117)¹⁵³

Darstellung: siehe allgemeine Vorschrift

Ausbeute: 2.52 g (75.9 %)

farblose Flüssigkeit

Kp = 60-65° C/0.005 torr

$C_9H_{20}NO_3P$	ber.:	C 48.86	H 9.11	N 6.33
221.2	gef.:	C 48.45	H 9.24	N 6.20

¹H-NMR (CCl₄): E/Z-Gemisch

δ = 1.31 ppm (t; J=7.0 Hz, O-CH₂-CH₃)
 = 1.77 ppm (d/d; J=7.0/3.0 Hz, =C-CH₃, E)
 = 1.92 ppm (d/d; J=7.5/3.0 Hz, =C-CH₃, Z)
 = 2.59 ppm (d; J=1.8 Hz, N-CH₃)
 = 4.06 ppm (d/q; J=8.5/7.0 Hz, O-CH₂-)
 = 5.47 ppm (d/q; J=43.0/7.5 Hz, =C-H, Z)
 = 6.13 ppm (d/q; J=14.0/7.0 Hz, =C-H, E)

¹³C-NMR (CDCl₃): E/Z-Gemisch

δ = 13.3 ppm (d; J=15.1 Hz, =C-CH₃, E)
 = 16.5 ppm (d; J=5.9 Hz, O-CH₂-CH₃)
 = 43.53 ppm }
 = 43.59 ppm } (d; J=1.2 Hz oder Signale für E und Z, N-CH₃)
 = 61.3 ppm (d; J=5.8 Hz, O-CH₂-)
 = 121.9 ppm (d; J=24.0 Hz, P-C=C, Z)
 = 133.6 ppm (d; J=32.1 Hz, P-C=C, E)
 = 141.9 ppm (d; J=183.1 Hz, P-C=, E)

1-Pyrrolidino-1-diethylphosphonato-propan (124)

Darstellung nach Fields,¹⁵⁴ Ansatz 0.2 molar

Ausbeute: 39 g (78.3 %)

farblose Flüssigkeit

Kp = 71° C/0.005 torr

$C_{11}H_{24}NO_3P$

ber.: C 53.00 H 9.70 N 5.62

249.3

gef.: C 52.81 H 9.73 N 5.55

^1H -NMR (CCl_4):

δ = 1.01 ppm (t; J=7.0 Hz, $CH-CH_2-CH_3$)

= 1.30 ppm (t; J=7.0 Hz, $O-CH_2-CH_3$)

= 1.76 ppm (m; breit, 6 H, $N(CH_2-CH_2)_2$ und $CH-CH_2-CH_3$)

= 2.95 ppm (m; breit, 5 H, $N(CH_2-CH_2)_2$ und $P-CH-N$)

IR (flüssig):

ν = 558, 780, 955, 1025, 1055, 1095, 1160, 1275, 1290,
1365, 1390, 1442, 1460 cm^{-1}

1-Pyrrolidino-1-diethylphosphonato-prop-1-en (129)

Darstellung: siehe allgemeine Vorschrift

Ausbeute: 2.8 g (75.6 %)

farblose Flüssigkeit

Kp = 74-76° C/0.005 torr

$C_{11}H_{22}NO_3P$

ber.: C 53.43 H 8.97 N 5.96

247.3

gef.: C 53.12 H 8.97 N 5.96

^1H -NMR (CCl_4):

δ = 1.32 ppm (t; J=7.0 Hz, $O-CH_2-CH_3$)

= 1.6 - 2.0 ppm (m; 7 H, $N(CH_2-CH_2)_2$ und $=C-CH_3$ E+Z)

= 3.10 ppm (m; $N(CH_2-CH_2)_2$)

= 4.00 ppm (q; J=14.0 Hz, $P-CH-N$)

= 5.18 ppm (d/q; J=38.5/7.0 Hz, $P-C=CH$, Z)

= 5.32 ppm (d/q; J=14.0/7.0 Hz, $P-C=CH$, E)

IR (flüssig):

$\nu = 570, 600, 785, 955, 1020, 1045, 1090, 1160, 1245,$
 $1290, 1350, 1390, 1440, 1475, 1605, 1645 \text{ cm}^{-1}$

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-butan (125)

Darstellung nach Fields¹⁵⁴, 0.2 molarer Ansatz

Ausbeute 36 g (75.9 %)

farblose Flüssigkeit $K_p = 76^\circ \text{C}/0.005 \text{ torr}$

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$	ber.:	C 50.62	H 10.20	N 5.90
237.3	gef.:	C 50.21	H 10.35	N 5.97

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

$\delta = 0.91 \text{ ppm (m; } -(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3)$
 $= 1.28 \text{ ppm (t; } J=6.8 \text{ Hz, O-CH}_2-\text{CH}_3)$
 $= 1.1 - 1.7 \text{ ppm (breites m; } -(\text{CH}_2)_2-)$
 $= 2.40 \text{ ppm (d; } J=2.0 \text{ Hz, N-CH}_3)$
 $= 2.68 \text{ ppm (d/q; } J=14/6.5 \text{ Hz, P-CH-N)}$
 $= 4.04 \text{ ppm (m; O-CH}_2-)$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 13.8 \text{ ppm (s, } -(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3)$
 $= 16.7 \text{ ppm (d; } J=5.0 \text{ Hz, O-CH}_2-\text{CH}_3)$
 $= 20.6 \text{ ppm (d; } J=20.6 \text{ Hz, } -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$
 $= 22.1 \text{ ppm (d; } J=5.8 \text{ Hz, P-CH-CH}_2-)$
 $= 42.2 \text{ ppm (d; } J=3.4 \text{ Hz, N-CH}_3)$
 $= 60.9 \text{ ppm (d; } J=7.7 \text{ Hz, O-CH}_2-)$
 $= 61.5 \text{ ppm (d; } J=7.1 \text{ Hz, O-CH}_2-)$
 $= 61.8 \text{ ppm (d; } J=136.9 \text{ Hz, P-CH-N)}$

IR (flüssig):

ν = 550, 580, 740, 790, 955, 1025, 1050, 1095, 1160, 1182,
1204, 1240, 1275, 1295, 1390, 1450, 1465, 1475 cm^{-1}

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-but-1-en (130)¹⁵³

Darstellung: siehe allgemeine Vorschrift, Substrat: 125

Ausbeute: 2.7 g (76.6 %)

farblose Flüssigkeit Kp = 63-65° C/0.005 torr

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$	ber.: C 51.05	H 9.43	N 5.95
235.3	gef.: C 50.71	H 9.43	N 5.83

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): E/Z-Gemisch

δ = 0.98 ppm (t; $J=7.5$ Hz, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, Z)
 = 1.03 ppm (t; $J=7.5$ Hz, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, E)
 = 1.31 ppm (t; $J=6.9$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
 = 2.1 - 2.5 ppm (m; 2 H, $=\text{C}-\text{CH}_2-$, E+Z)
 = 2.57 ppm (s; $\text{N}-\text{CH}_3$)
 = 4.02 ppm (m; $\text{O}-\text{CH}_2-$)
 = 5.26 ppm (d/t; $J=42.0/7.3$ Hz, $\text{P}-\text{C}=\text{CH}$, Z)
 = 5.98 ppm (d/t; $J=13.5/7.0$ Hz, $\text{P}-\text{C}=\text{CH}$, E)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): E/Z-Gemisch

δ = 13.4 ppm (d; $J=1.1$ Hz, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, E)
 = 14.7 ppm (s; $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, Z)
 = 16.5 ppm (d; $J=6.0$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
 = 21.0 ppm (d; $J=15.5$ Hz, $=\text{C}-\text{CH}_2-$, E)
 = 17 ppm (d; $J=13.5$ Hz, $=\text{C}-\text{CH}_2-$, Z)
 = 43.5 ppm (s ?; $\text{N}-\text{CH}_3$, Z)

$\delta = 43.9$ ppm (d; $J=1.1$ Hz, N- $\underline{\text{CH}}_3$, E)
 $= 61.3$ ppm (d; $J=5.9$ Hz, O- $\underline{\text{CH}}_2$ -)
 $= 129.5$ ppm (d; $J=24.4$ Hz, P-C= $\underline{\text{C}}$ -, Z)
 $= 140.3$ ppm (d; $J=182.3$ Hz, P- $\underline{\text{C}}$ =, E)
 $= 140.9$ ppm (d; $J=30.2$ Hz, P-C= $\underline{\text{C}}$ -, E)

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-3-methyl-butan (126)

Darstellung nach Fields¹⁵⁴, 0.2 molarer Ansatz

Ausbeute: 44 g (87.5 %)

farblose Flüssigkeit $K_p = 75^{\circ}$ C/0.02 torr

$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{P}$	ber.:	C 52.57	H 10.43	N 5.57
251.3	gef.:	C 52.15	H 10.54	N 5.44

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

$\delta = 0.86$ ppm (d; $J=6$ Hz, CH- $\underline{\text{CH}}_3$)
 $= 0.94$ ppm (d; $J=6$ Hz, CH- $\underline{\text{CH}}_3$)
 $= 1.29$ ppm (t; $J=7.0$ Hz, O- CH_2 - $\underline{\text{CH}}_3$)
 $= 1.4 - 2.0$ ppm (m; 3 H, - $\underline{\text{CH}}_2$ - $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$)
 $= 2.40$ ppm (d; $J=2.4$ Hz, N- $\underline{\text{CH}}_3$)
 $=$
 $= 4.04$ ppm (m; O- CH_2 -)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 16.7$ ppm (d; $J=5.3$ Hz, O- CH_2 - $\underline{\text{CH}}_3$)
 $= 21.5$ ppm (s; $\underline{\text{CH}}_3$ -C- CH_2 -CH-)
 $= 23.5$ ppm (s; $\underline{\text{CH}}_3$ -C- CH_2 -CH-)
 $= 25.0$ ppm (d; $J=11.7$ Hz, - $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$)
 $= 36.0$ ppm (d; $J=5.7$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ - $\underline{\text{CH}}_2$ -)

δ = 42.1 ppm (d; $J=3.1$ Hz, N-CH₃)
 = 60.0 ppm (d; $J=135.3$ Hz, P-CH)
 = 60.9 ppm (d; $J=7.6$ Hz, O-CH₂-)
 = 61.4 ppm (d; $J=7.4$ Hz, O-CH₂-)

IR (flüssig):

ν = 555, 580, 750, 770, 840, 895, 950, 1040, 1095, 1120,
 1160, 1185, 1200, 1245, 1280, 1365, 1385, 1448, 1465 cm^{-1}

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-3-methyl-but-1-en (131)

Darstellung: siehe allgemeine Vorschrift, Substrat: 126

Ausbeute: 2.8 g (75.0 %)

farblose Flüssigkeit $K_p = 58-62^\circ \text{C}/0.005 \text{ torr}$

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$	ber.: C 52.99	H 9.70	N 5.62
249.3	gef.: C 52.84	H 9.81	N 5.49

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): E/Z-Gemisch

δ = 0.95 ppm (d; $J=6.3$ Hz, (CH₃)₂CH-, Z)
 = 1.00 ppm (d; $J=7.0$ Hz, (CH₃)₂CH-, E)
 = 1.30 ppm (t; $J=7.0$ Hz, O-CH₂-CH₃)
 = 2.52 ppm } (nicht eindeutig, ob 2 s oder Kopplung für N-CH₃)
 = 2.56 ppm }
 = 2.9 - 3.4 ppm (m; (CH₃)₂CH-, E+Z)
 = 4.03 ppm (m; O-CH₂-)
 = 5.08 ppm (d/d; $J=42/10$ Hz, P-C=CH, Z)
 = 5.88 ppm (d/d; $J=14/9.5$ Hz, P-C=CH, E)

IR (flüssig):

ν = 545, 578, 600, 665, 710, 760, 790, 835, 855, 900, 955,

1050 (b), 1140, 1160, 1240, 1280, 1320, 1345, 1358,
1363, 1385, 1455, 1600, 1620 cm^{-1}

1-Dimethylamino-4-diethylphosphonato-but-1-en (127)

Substrat: 9.75 g (50 mmol) 119 in 20 ml THF

Metallierung: 2 h mit 55 mmol n-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 6.7 g (55 mmol) Allylbromid in 5 ml Ether,
bei -78°C zutropfen in 10 min

Aufarbeitung: wässrig, destillativ, nachdem 1 h bei tiefer
Temperatur und über Nacht bei RT gerührt wurde

Ausbeute: 8.2 g (70 %)

farblose Flüssigkeit Kp = $64-67^{\circ}\text{C}/0.01$ torr

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$	ber.: C 51.05	H 9.43	N 5.95
235.3	gef.: C 50.98	H 9.55	N 5.87

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

$\delta = 1.31$ ppm (t; $J=7.0$ Hz, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)
 $= 2.45$ ppm (d; $J=2.0$ Hz, N-CH_3)
 $= 2.1 - 3.1$ ppm (m; 3 H, $=\text{C-CH}_2\text{-CH-P}$)
 $= 4.07$ ppm (m; 4 H, $\text{O-CH}_2\text{-}$)
 $= 4.9 - 5.2$ ppm (m; 2 H, $=\text{CH}_2$)
 $= 5.6 - 6.2$ ppm (m; 1 H, $-\text{CH=}$)

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-buta-1.3-dien (132)

Darstellung: siehe allgemeine Vorschrift, Substrat: 127

Ausbeute: 2.4 g (68.6 %), E/Z-Gemisch

farblose Flüssigkeit Kp = $70-78^{\circ}\text{C}/0.005$ torr

$C_{10}H_{20}NO_3P$	ber.:	C 51.49	H 8.64	N 6.01
233.3	gef.:	C 51.16	H 8.78	N 5.92

^1H -NMR (CCl_4): E/Z ~ 43/57

δ = 1.30 und 1.31 ppm (t; $J=7.0$ Hz, $O-CH_2-\underline{CH}_3$, E+Z)
 = 2.68 ppm (d; $J=1.6$ Hz) } ($N-\underline{CH}_3$, E+Z)
 = 2.71 ppm (s;)
 = 4.03 ppm (m; $O-CH_2-\underline{CH}_3$)
 = 4.3 - 5.4 ppm (m; $=\underline{CH}_2$, E+Z)
 = 5.76 ppm (d/d; $J=40.5/11$ Hz, $P-C=\underline{CH}-$, Z)
 = 6.28 ppm (d/d; $J=13/11$ Hz, $P-C=\underline{CH}$, E)
 = 6.74 ppm (d/d/d/d; $J=22/11/9.5/2$ Hz, $P-C=C-\underline{CH}=$, E)
 = 7.24 ppm (d/d/d; $J=22/11/10$ Hz, $P-C=C-\underline{CH}$, Z)

IR (flüssig):

ν = 532, 578, 607, 675, 765, 790, 885, 960, 1020, 1050,
 1095, 1138, 1160, 1172, 1245, 1294, 1330, 1364, 1388,
 1410, 1440, 1450, 1475, 1553, 1608, 3080 cm^{-1}

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2-phenyl-ethan (128)

Substrat: 3.9 g (20 mmol) 119 in 25 ml Ether

Metallierung: 2 h bei $-78^\circ C$ mit 22 mmol n-BuLi

Elektrophil: 3.67 g (22 mmol) Benzylbromid in 5 ml Ether

in 5 min zutropfen, 30 min bei $-78^\circ C$, 2 h bei RT rühren

Aufarbeitung: wässrig, destillativ

Ausbeute: 3.8 g (67 %)

farblose Flüssigkeit Kp = 119-121 $^\circ C$ /0.01 torr

$C_{12}H_{22}NO_2P$	ber.:	C 58.92	H 8.50	N 4.91
235.4	gef.:	C 58.97	H 8.54	N 4.89

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

$\delta = 1.23$ ppm (t; $J=7.0$ Hz, 3 H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)
 $= 1.28$ ppm (t; $J=7.0$ Hz, 3 H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)
 $= 2.42$ ppm (d; $J=2.0$ Hz, N-CH_3)
 $= 2.7 - 3.3$ ppm (m; 3 H, ABC-System, $\text{P-CH-CH}_2\text{-Ph}$)
 $= 3.7 - 4.3$ ppm (m; 4 H, $\text{O-CH}_2\text{-}$)
 $= 7.20$ ppm (s; 5 H, C_6H_5)

IR (flüssig):

$\nu = 530, 557, 590, 690, 728, 735, 765, 780, 950, 1022,$
 $1042, 1090, 1153, 1234, 1272, 1359, 1384, 1438, 1446,$
 $1470, 1488, 1598 \text{ cm}^{-1}$

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2-phenyl-ethen (133)^{151, 152}

Darstellung: siehe allgemeine Vorschrift (hier 10 mmol
 Ansatz), Substrat: 128

Ausbeute: 1.65 g (58.2 %)

farblose Flüssigkeit $K_p = 110-114^\circ \text{ C}/0.005 \text{ torr}$

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$	ber.:	C 59.35	H 7.83	N 4.94
283.3	gef.:	C 59.14	H 7.72	N 4.77

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

$\delta = 1.33$ ppm (t; $J=7.0$ Hz, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)
 $= 2.64$ ppm (d; $J=1.8$ Hz, N-CH_3)
 $= 4.08$ ppm (d/d; $J=8.1/7.0$ Hz, $\text{O-CH}_2\text{-}$)
 $= 6.59$ ppm (d; $J=15.5$ Hz, P-C=CH-)
 $= 7.1 - 7.6$ ppm (m; 5 H, C_6H_5)

IR (flüssig):

$\nu = 545, 608, 695, 720, 760, 790, 825, 955$ (b), 1050 (b),
 $1160, 1240, 1290, 1315, 1387, 1445, 1480, 1568, 1595,$
 1645 cm^{-1}

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-3-phenyl-propan (134)

Darstellung nach Fields¹⁵⁴, Ansatz 0.2 molar

Bei normaler destillativer Aufarbeitung tritt Zersetzung
 ein! Deshalb schonende Reinigung durch Kugelrohröfen.

Ausbeute: 43 g (17.8 %)

farblose Flüssigkeit $K_p = 120^{\circ} \text{ C}$ (Ofentemperatur)/0.005 torr

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{P}$	ber.:	C 60.19	H 8.75	N 4.68
299.4	gef.:	C 60.47	H 8.64	N 4.46

$^1\text{H-NMR}$

$\delta = 1.26 \text{ ppm}$ (t; $J=7.0 \text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$, 3 H)
 $= 1.28 \text{ ppm}$ (t; $J=7.0 \text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$, 3 H)
 $= 1.97 \text{ ppm}$ (m; $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-P}$)
 $= 2.49 \text{ ppm}$ (d; $J=2.0 \text{ Hz}$, N-CH_3)
 $= 2.6 - 3.0 \text{ ppm}$ (m; 3 H, $\text{Ph-CH}_2\text{-C-CH-P}$)
 $= 4.07 \text{ ppm}$ (m; 4 H, $\text{O-CH}_2\text{-}$)
 $= 7.20 \text{ ppm}$ (s; 5 H, C_6H_5)

IR (flüssig):

$\nu = 515, 588, 704, 755, 775, 795, 960, 1030, 1060, 1100,$
 $1165, 1247, 1370, 1392, 1457, 1480, 1498, 1607 \text{ cm}^{-1}$

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-3-phenyl-prop-1-en (135)

Darstellung: siehe allgemeine Vorschrift; Substrat: 134

Aufarbeitung: Kugelrohrdestillation (ansonsten Zersetzung!),

kein Rückflußkochen!

Ausbeute: 2.85 g (64.0 %)

farblose Flüssigkeit Kp $\approx$ 120° C (Ofentemperatur)/0.005 t

$C_{15}H_{24}NO_3P$	ber.:	C 60.59	H 8.14	N 4.71
297.3	gef.:	C 60.76	H 8.11	N 4.73

^1H -NMR ($CDCl_3$): E/Z 3/1

- δ = 1.34 ppm (t; $J=7.1$ Hz, $O-CH_2-\underline{CH_3}$)
- = 2.64 ppm (s; $N-\underline{CH_3}$, Z)
- = 2.70 ppm (d; $J=2.1$ Hz, $N-\underline{CH_3}$, E)
- = 3.65 ppm (d/d; $J=7.0/3.0$ Hz, $=CH-\underline{CH_2}-Ph$, E)
- = 3.85 ppm (d/d; $J=8/2.4$ Hz, $=CH-\underline{CH_2}-Ph$, Z)
- = 4.12 ppm (m; 4 H, $O-\underline{CH_2}-$)
- = 5.58 ppm (d/t; $J=42.5/8.0$ Hz, $P-C=\underline{CH}$, Z)
- = 6.36 ppm (d/t; $J=13.3/7.0$ Hz, $P-C=\underline{CH}$, E)
- = 7.28 ppm (s; 5 H, C_6H_5)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

E-Isomer

- δ = 16.4 ppm (d; $J=6.3$ Hz, $O-CH_2-\underline{CH_3}$)
- = 33.7 ppm (d; $J=14.6$ Hz, $=C-\underline{CH_2}-$)
- = 44.0 ppm (s; $N-\underline{CH_3}$)
- = 61.5 ppm (d; $J=5.9$ Hz, $O-\underline{CH_2}-$)
- = 126.0, 126.2, 128.5 und 139.6 ppm (s; arom. $\underline{C}$)
- = 137.5 ppm (d; $J=32.0$ Hz, $P-C=\underline{C}-$)
- = 141.0 ppm (d; $J=180.6$ Hz, $P-\underline{C}=\underline{C}$)

Signale, die dem Z-Isomeren zuzuordnen sind:

$\delta = 34.4$ ppm (d; $J=3.7$ Hz, $=C-\underline{CH}_2-$)

$= 43.6$ ppm (d; $J=5.9$ Hz, $N-\underline{CH}_3$)

$= 61.8$ ppm (d; $J=5.9$ Hz, $O-\underline{CH}_2-$)

IR (flüssig):

$\nu = 559, 590, 702, 755, 793, 964, 1028, 1099, 1164, 1245,$
 $1393, 1454, 1478, 1495, 1605, 1650$ cm^{-1}

Darstellungsversuch von 118 über das N,S-Acetal:

1-Methyl-methylthio-methyl-amino-1-diethylphosphonato-
2-methyl-propan (136)

Substrat: 4.74 g (20 mmol) 113 in 35 ml Ether

Metallierung: 22 mmol n-BuLi 2 h bei 0°C

Elektrophil: 2.07 g Dimethyldisulfid in 7 ml Ether bei
 0°C eingetropft, 15 min bei 0°C weitergerührt

Aufarbeitung: wässrig, Rohprodukt 2 h im Vakuum rück-
flußgekocht, dann fraktioniert destilliert

Kp = $60-75^\circ \text{C}/0.01$ torr, 1.7 g 118 (enthält etwas Edukt 113)

Kp = $90-94^\circ \text{C}/0.01$ torr, 1.65 g 136

136: farblose Flüssigkeit, $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{PS}$, MG = 283.4

Eine befriedigende Elementaranalyse konnte trotz zahlrei-
cher Reinigungsversuche nicht erhalten werden. Ein gas-
chromatographischer Abtrennversuch lieferte nur Zerset-
zungsprodukte - im Massenspektrum war kein M^+ -Peak aus-
zumachen.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

$\delta = 0.99$ ppm (d; $J=6.5$ Hz, $\underline{\text{CH}}_3-\text{CH}-$)

- $\delta = 1.06 \text{ ppm (d; } J=6.5 \text{ Hz, } \underline{\text{CH}}_3\text{-CH-)}$
 $= 1.30 \text{ ppm (t; } J=7.0 \text{ Hz, } \text{O-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_3\text{)}$
 $= 1.8 - 2.2 \text{ ppm (m; breit und verdeckt, } (\text{CH}_3)_2\underline{\text{CH}}\text{-)}$
 $= 1.98 \text{ ppm (s; S-}\underline{\text{CH}}_3\text{)}$
 $= 2.46 \text{ ppm (d; } J=2.4 \text{ Hz, N-}\underline{\text{CH}}_3\text{)}$
 $= 2.60 \text{ ppm (d/d; } J=14.5/9.5 \text{ Hz, P-}\underline{\text{CH}}\text{-)}$
 $= 3.86 \text{ ppm (m; S-}\underline{\text{CH}}_2\text{-N)}$
 $= 4.06 \text{ ppm (d/q; } J=8.1/7.0 \text{ Hz, O-}\underline{\text{CH}}_2\text{-)}$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

- $\delta = 14.0 \text{ ppm (s; S-}\underline{\text{CH}}_3\text{)}$
 $= 16.6 \text{ ppm (d; } J=5.7 \text{ Hz, O-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_3\text{)}$
 $= 16.7 \text{ ppm (d; } J=4.8 \text{ Hz, O-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_3\text{)}$ } wahrscheinlich
 $= 20.9 \text{ ppm}$
 $= 21.0 \text{ ppm}$ } (2mal d; Kopplung nicht eindeutig
 $= 21.2 \text{ ppm}$ } zuzuordnen, $\underline{\text{CH}}_3\text{-CH-}\underline{\text{CH}}_3\text{)}$
 $= 21.8 \text{ ppm}$
 $= 28.6 \text{ ppm (d; } J=7.5 \text{ Hz, } (\text{CH}_3)_2\underline{\text{CH}}\text{-)}$
 $= 37.0 \text{ ppm (d; } J=1.3 \text{ Hz, N-}\underline{\text{CH}}_3\text{)}$
 $= 60.4, 60.6, 61.0 \text{ und } 61.4 \text{ ppm (Signale für O-}\underline{\text{CH}}_2\text{-,}$
 $\quad \quad \quad 2\text{mal d, Zuordnung nicht eindeutig)}$
 $= 63.3 \text{ ppm (s; N-}\underline{\text{CH}}_2\text{-S) Tripl.-Aufspaltung im Off-Res.}$
 $= 66.7 \text{ ppm (d; } J=131.2 \text{ Hz, P-}\underline{\text{CH}}\text{-) Dubl.-Aufsp. im Off-Res.}$

Kugelrohrdestillation von 137

Ansatz: 3.56 g (15 mmol) 113 in 20 ml THF

Metallierung: 2 h mit 16.5 mmol n-BuLi bei 0° C

Elektrophil: 1.55 g (16.5 mmol) Dimethyldisulfid

Aufarbeitung: wässrig, Destillation mit Kugelrohrföfen ohne Rückflußkochen, Ofentemperatur 90-100° C/0.005 torr, 3.3 g Destillat

Produktverteilung: 47.7 % 137, 21.4 % 136 und 10.5 % 118 (¹H-NMR-spektroskopisch aus den N-CH₃- und S-CH₃-Signalen bestimmt)

Dimethylamino-methylthio-diethylphosphonato-methan (138)

2.93 g (15 mmol) 119 in 10 ml Ether werden mit 16.5 mmol n-BuLi bei 0° C 1 h metalliert. Dann zieht man den Kolbeninhalt in eine medizinische Spritze und tropft in 8.5 g (90 mmol) Dimethyldisulfid, gelöst in 20 ml Ether, ein (20 min, 0° C). Man rührt noch 20 min bei RT, schüttelt dann mit 5 ml Wasser aus, ethert dreimal zurück und trocknet über Natriumsulfat.

Ausbeute: 2.43 g (67.1 %)

farblose Flüssigkeit Kp = 90-95° C/0.005 torr

C ₈ H ₂₀ NO ₃ PS	ber.:	C 39.82	H 8.36	N 5.81
241.3	gef.:	C 39.53	H 8.45	N 5.54

¹H-NMR (CCl₄):

δ = 1.33 ppm (t; J=7.0 Hz, O-CH₂-CH₃)
 = 2.60 ppm (d; J=1.7 Hz, S-CH₃)
 = 2.37 ppm (s; N-CH₃)
 = 3.94 ppm (d; J=20.0 Hz, P-CH₂-)
 = 4.16 ppm (d/q; J=8/7 Hz, O-CH₂-)

IR (flüssig):

= 505, 565, 690, 750, 783, 862, 960, 1040, 1095, 1158,
1245, 1315, 1365, 1388, 1440, 1450, 1473 cm^{-1}

Dimethylamino-phenyl-diethylphosphonato-methan (140)

Die Darstellung gelingt nicht durch Zugabe von Benzaldehyd zu Phosphit/Dimethylamin. Man stellt zunächst das Aminoal aus 10.6 g (0.1 mol) Benzaldehyd und 20 g (0.44 mol) Dimethylamin her. Als Trockenmittel dient wasserfreies K_2CO_3 . Man nimmt in Ether auf, filtriert den Festkörper ab und zieht das Lösungsmittel am Rotavapor wieder ab. Das zurückbleibende Rohprodukt wird mit 13.8 g (0.1 mol) Diethylphosphit versetzt und das Gemisch 3 h auf dem siedenden Wasserbad (Rückflußkühler) belassen und anschließend im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 16.8 g (61.5 %)

farblose Flüssigkeit

Kp = 100° C/0.005 torr

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$	ber.:	C 57.55	H 8.17	N 5.16
271.3	gef.:	C 56.87	H 8.05	N 5.06

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

δ = 0.98 ppm (t; J=7.0 Hz, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)

= 1.30 ppm (t; J=7.0 Hz, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)

= 2.28 ppm (s; N-CH_3)

= 3.4 - 4.4 ppm (m; 4 H, $\text{O-CH}_2\text{-}$)

= 3.78 ppm (d; J=23.0 Hz, P-CH-)

= 7.2 - 7.6 ppm (m; 5 H, C_6H_5)

IR : keins vorhanden

1-(Methyl-methylthiomethyl-amino)-1-phenyl-1-diethylphosphonato-methan (141)

Substrat: 2.71 g (10 mmol) 140 in 20 ml Ether

Metallierung: 1.5 h mit 11 mmol n-BuLi bei 0° C

Elektrophil: 1.03 g (11 mmol) Dimethyldisulfid in 4 ml

Ether bei 0° C zutropfen und 30 min bei RT weiterrühren

Aufarbeitung: wässrig, trocknen über Na₂SO₄

Destillation: Fraktion a) bis 130° C/0.005 torr, 1.1 g Substanzgemisch

b) 130° C/0.005 torr, 0.65 g 141
(20.5 %)

farblose Flüssigkeit

C ₁₄ H ₂₄ NO ₃ PS	ber.:	C 52.98	H 7.62	N 4.41
317.4	gef.:	C 53.43	H 7.57	N 4.40

¹H-NMR (CCl₄):

- δ = 0.97 ppm (t; J=7.0 Hz, O-CH₂-CH₃)
- = 1.31 ppm (t; J=7.2 Hz, O-CH₂-CH₃)
- = 2.04 ppm (s; S-CH₃)
- = 2.48 ppm (s; N-CH₃)
- = 3.3 - 4.3 ppm (m; O-CH₂- und N-CH₂-S)
- = 4.32 ppm (d; J=22 Hz, P-CH-) wahrscheinlich
- = 7.2 - 7.6 ppm (m; 5 H, C₆H₅)

IR (flüssig):

ν = 567, 700, 740, 785, 850, 960, 1025, 1055, 1093, 1159,
1185, 1243, 1295, 1362, 1388, 1450, 1490, 1598 cm^{-1}

1-Dimethylamino-1-dimethylphosphonato-2-methyl-propan (142)

Darstellung nach Fields¹⁵⁴, 0.2 molarer Ansatz

Ausbeute: 19.5 g (46.6 %)

farblose Flüssigkeit $K_p = 57^{\circ} \text{C}/0.005 \text{ torr}$

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{P}$	ber.:	C 45.93	H 9.64	N 6.69
209.2	gef.:	C 45.92	H 9.72	N 6.56

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

$\delta = 1.00 \text{ ppm}$ (d/d; $J=6.5/2.5 \text{ Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$)

$= 1.96 \text{ ppm}$ (m; $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$)

$= 2.44 \text{ ppm}$ (d; $J=2.2 \text{ Hz}$, N-CH_3)

$= 3.67 \text{ ppm}$ (d; $J=10.5 \text{ Hz}$, O-CH_3)

$= 3.70 \text{ ppm}$ (d; $J=10.5 \text{ Hz}$, O-CH_3)

Das P-CH_2 -Signal ist vom N-CH_3 -Peak verdeckt

IR (flüssig):

$\nu = 505, 586, 718, 745, 780, 795, 820, 850, 1040 \text{ (b)}, 1103,$
 $1185, 1245, 1275, 1323, 1363, 1448, 1478, 1386 \text{ cm}^{-1}$

Deprotection von 142 und Umsetzung mit Dimethyldisulfid

Substrat: 3.14 g (15 mmol) 142 in 25 ml Ether

Metallierung: 2 h mit 16.5 mmol n-BuLi bei 0°C

Elektrophil: 1.7 g (18.1 mmol) Dimethyldisulfid bei 0°C

in 5 ml Ether während 5 min zugetropft, 15 min bei RT
weitergerührt.

Aufarbeitung: Mit 5 ml Wasser ausgeschüttelt, zweimal zurückgeethert und zweimal die wässrige Phase mit Methylenchlorid extrahiert und über Na_2SO_4 die organischen Phasen getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird die geringe Menge an Rohprodukt 45 min rückflußgekocht und anschließend destilliert. Man erhält 0.25 g! eines Destillats vom $K_p = 60-85^\circ \text{C} / 0.05 \text{ torr}$, das einen großen Anteil an 143 enthält (genauere Angabe nicht möglich).

Dimethylamino-trimethylsilyl-diethylphosphonato-methan (144)

Ansatz: 15.6 g (80 mmol) 119, Lösungsmittel: 60 ml Ether

Metallierung: 1.5 h bei 0° C mit 88 mmol n-BuLi

Elektrophil: 9.55 g (88 mmol) Trimethylchlorsilan bei 0° C

Aufarbeitung: wässrig, destillativ nachdem über Nacht bei RT ge-

Ausbeute: 12.8 g (59.3 %) rührt wurde

farblose Flüssigkeit Kp = 56-58° C/0.005 torr

$C_{10}H_{26}NO_3PSi$	ber.:	C 44.92	H 9.80	N 5.24
267.4	gef.:	C 44.57	H 9.92	N 5.32

¹H-NMR (CCl₄):

- δ = 0.07 ppm (s; Si-CH₃)
- = 1.22 ppm (t; J=7.0 Hz, O-CH₂-CH₃)
- = 2.22 ppm (d; J=10.5 Hz, N-CH₂-P)
- = 2.42 ppm (d; J=2.2 Hz, N-CH₃)
- = 4.00 ppm (m; 4 H, O-CH₂-)

IR (flüssig):

ν = 573, 692, 735, 771, 790, 850, 865, 955, 1045(b), 1100, 1132, 1164,
1240, 1312, 1368, 1390, 1408, 1450 cm⁻¹

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2-phenyl-ethen (133)^{151, 152}

Substrat: Silyl-amino-phosphonat 144

Ansatz: 2.67 g (10 mmol), Lösungsmittel: 20 ml THF

Metallierung: 1.5 h bei -15° C mit 11 mmol n-BuLi

Elektrophil: 1.17 g (11 mmol) Benzaldehyd bei -15° C,

über Nacht bei RT

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 1.6 g (56.5 %)

Das Rohprodukt besteht aus einem E/Z-Gemisch $\sim 1/4$; die trans- $^3J_{PH}$ -Kopplung beträgt 40.0 Hz; bei der Destillation lagert sich das Z-Isomere vollständig in die E-Form um.

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-pentadien-1.3 (145)

Ansatz: 2.60 g (9.6 mmol) 144, Lösungsmittel: 15 ml THF

Metallierung: 2 h bei 0° C mit 10.6 mmol n-BuLi

Elektrophil: 0.77 g (11 mmol) Crotonaldehyd bei 0° C, über Nacht bei RT

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 1.8 g (75.9 %)

farblose Flüssigkeit $K_p = 84-86^\circ \text{C}/0.005 \text{ torr}$

$C_{11}H_{22}NO_3P$	ber.: C 53.43	H 8.97	N 5.66
247.3	gef.: C 53.18	H 9.04	N 5.55

^1H -NMR ($CDCl_3$):

- $\delta = 1.33 \text{ ppm}$ (t; $J=7.1 \text{ Hz}$, $O-CH_2-\underline{CH}_3$)
- $= 1.78 \text{ ppm}$ (m; 3 H, $\underline{H}_2C-CH=$)
- $= 2.67 \text{ ppm}$ (s; $N-\underline{CH}_3$)
- $= 4.10 \text{ ppm}$ (m; 4 H, $O-\underline{CH}_2-$)
- $= 5.4 - 7.1 \text{ ppm}$ (m; $\underline{H}_2C-CH=CH-\underline{CH}=$, 3 H)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

145 liegt in (mehreren?) Isomeren vor, eindeutige Zuordnungen sind nicht möglich.

IR (flüssig):

$\bar{\nu}$ = 564, 687, 770, 792, 850, 883, 960 (b), 1055 (b), 1148,
1164, 1245, 1265, 1305, 1318, 1365, 1373, 1389, 1445,
1477, 1560, 1640 cm^{-1}

Umsetzung von 144 mit Propionaldehyd

Substrat: 144

Ansatz: 2 g (7.5 mmol), Lösungsmittel: 17 ml Ether

Metallierung: 1.5 h mit 8.3 mmol n-BuLi bei 0° C

Elektrophil: 0.48 g (8.3 mmol) Propionaldehyd bei 0° C

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 1.1 g Gemisch, bestehend aus ~60 % 130 und 40 %

Edukt 144 (grob ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt)

Umsetzung von 144 mit Aceton

Ansatz: 2.67 g (10 mmol) 144, Lösungsmittel: 20 ml Ether

Metallierung: 1.5 h mit 11 mmol n-BuLi bei 0° C

Elektrophil: 0.64 g (11 mmol) Aceton in 3 ml Ether bei
0° C, über Nacht bei RT

Aufarbeitung: wässrig

Ergebnis: 2 g (74 %) Edukt zurückerhalten

Umsetzung von 144 mit Diethylketon

Ansatz parallel zu darüberstehendem gefahren

Elektrophil: 0.95 g (11 mmol) Diethylketon bei 0° C,
2.5 h bei RT

Aufarbeitung: wässrig

Ergebnis: 1.7 g (63 %) Edukt zurückerhalten

Umsetzung von 144 mit Diethylketon/LiBr

Ansatz: 2.67 g (10 mmol) 144, Lösungsmittel: 20 ml THF/1.5 g LiBr

Metallierung: 1.5 h mit 11 mmol n-BuLi bei 0° C

Elektrophil: 0.95 g (11 mmol) Diethylketon und 0.9 g LiBr

in 4 ml THF dem Ansatz bei 0° C langsam zutropfen,
3 h* bei RT rühren.

Aufarbeitung: wässrig

Ergebnis: 2.1 g (78 %) Edukt zurückerhalten

* ein 3 Tage gerührter Ansatz führte zu keinem anderen

Ergebnis

Umsetzung des Magnesium-organischen Anions von 144 mit
Diethylketon

Ansatz: 2.67 g (10 mmol) 144, Lösungsmittel: 15 ml THF

Metallierung: 1.5 h mit 11 mmol n-BuLi bei 0° C, dann
20 mmol Magnesiumdibromid³³⁹ in 10 ml Ether/30 ml THF
zugesezt, 30 min gerührt.

Elektrophil: 0.95 g Diethylketon bei 0° C, 1 h gerührt,
danach 2 h rückflußgekocht, 11 mmol (1.56 g) Methyl-
iodid zugesezt, 30 min gerührt.

Aufarbeitung: wässrig (NH₄Cl)

Ergebnis: 1.7 g Edukt (z.T. hydrolysiert, verunreinigt)

Umsetzung der Diethyl-organischen Verbindung mit
Diethylketon

Substrat: Silyl- amino- phosphonat 144

Ansatz: 2.25 g (8.4 mmol), Lösungsmittel: 10 ml THF

Metallierung: 2 h mit 9.2 mmol n-BuLi bei 0° C, dann

2.26 g (16.6 mmol) ZnCl_2^* /10 ml THF zugesetzt,

nicht alles ZnCl_2 nach 2 h gelöst

Elektrophil: 0.8 g (9.2 mmol) Diethylketon, über Nacht

bei RT, 1 h rückflußgekocht

Aufarbeitung: wässrig (NaOH)

Ergebnis: 2.1 g Edukt (etwas hydrolysiert, leicht verunreinigt)

* über P_2O_5 entwässert

Darstellung von Phosphonatoenaminen über 1-Chlorenamine:¹⁹³

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2-methyl-prop-1-en (118)

Darstellung siehe Lit. 195

$C_{10}H_{22}NO_3P$ MG = 235.3

^1H -NMR (CCl_4):

δ = 1.32 ppm (t; $J=7.0$ Hz, $C-CH_2-\underline{CH_3}$)
 = 1.91 ppm (d; $J=3$ Hz, $=C-\underline{CH_3}$)
 = 2.00 ppm (d; $J=2.8$ Hz, $=C-\underline{CH_2}$)
 = 2.54 ppm (d; $J=2.8$ Hz, $N-\underline{CH_3}$)
 = 4.05 ppm (d/q; $J=8.5/7.0$ Hz, $O-\underline{CH_2}-$)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

δ = 16.5 ppm (d; $J=6.2$ Hz, $O-\underline{CH_2}-\underline{CH_3}$)
 = 20.8 ppm (d; $J=2.6$ Hz, $C=C-\underline{CH_3}$)
 = 21.4 ppm (d; $J=13.3$ Hz, $C=C-\underline{CH_2}$)
 = 43.3 ppm (s; $N-\underline{CH_3}$)
 = 60.5 ppm (d; $J=5.8$ Hz, $O-\underline{CH_2}-$)
 = 135.2 ppm (d; $J=181.0$ Hz, $P-\underline{C=}$)
 = 149.9 ppm (d; $J=37.9$ Hz, $P-C=\underline{C}$)

IR (flüssig):

ν = 542, 615, 652, 750, 793, 870, 955, 1035 (b), 1095, 1160,
 1220, 1240, 1285, 1360, 1385, 1443, 1474, 1615 cm^{-1}

1-Dimethylamino-1-dimethylphosphonato-2-methyl-prop-1-en (119)

Darstellung: 25.3 g (0.22 mol) N,N-Dimethylisobuttersäureamid eingesetzt und daraus nach Ghosez¹⁹³ das Chlorenamin als Rohprodukt hergestellt, 24.3 g (0.2 mol) Trimethylphosphit zugesetzt und 3 h unter Feuchtigkeitsausschluss

auf 130° C erhitzt.

Ausbeute: 13 g (28.6 %), bezogen auf Azid

farblose Flüssigkeit Kp = 48° C/0.01 torr

$C_8H_{18}NO_3P$	ber.:	C 46.37	H 8.76	N 6.76
207.2	gef.:	C 46.34	H 8.91	N 6.78

^1H -NMR (CCl_4):

δ = 1.91 ppm (d; J=3.0 Hz, =C- $\underline{CH_3}$)
 = 1.97 ppm (d; J=2.8 Hz, =C- $\underline{CH_3}$)
 = 2.53 ppm (d; J=3.0 Hz, N- $\underline{CH_3}$)
 = 3.69 ppm (d; J=11.2 Hz, O- $\underline{CH_3}$)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

δ = 20.8 ppm (d; J=3.2 Hz, =C- $\underline{CH_3}$)
 = 21.5 ppm (d; J=13.3 Hz, =C- $\underline{CH_3}$)
 = 43.3 ppm (s; N- $\underline{CH_3}$)
 = 51.3 ppm (d; J=5.7 Hz, O- $\underline{CH_3}$)
 = 134.4 ppm (d; J=181.6 Hz, P-C=C)
 = 151.1 ppm (d; J=38.7 Hz, P-C=C)

IR (flüssig):

ν = 538, 610, 647, 760, 815, 865, 910, 1035, 1103, 1145,
 1177, 1240, 1286, 1360, 1378, 1445, 1614 cm^{-1}

1-Diisopropylamino-1-diethylphosphonato-2-methyl-prop-1-en (146)

Darstellung: aus 10.1 g (0.059 mol) N,N-Diisopropyl-isobuttersäureamid nach Ghosez¹⁹³ das entsprechende 1-Chlor-enamin roh herstellen, 9.97 g (0.07 mol) Triethylphosphit zusetzen, 4 h auf 130° C erhitzen und anschließend destillieren.

Ausbeute: 6.7 g (39.0 %), bezogen auf Amid

farblose Flüssigkeit Kp = 78-82° C/C.005 torr

$C_{14}H_{30}NO_3P$	ber.: C 57.71	H 10.38	N 4.81
291.4	gef.: C 57.96	H 10.42	N 4.80

^1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 1.04 ppm (d; J=6.5 Hz, N-CH-CH₃)
 = 1.12 ppm (d; J=6.5 Hz, N-CH-CH₃)
 = 1.36 ppm (t; J=7.3 Hz, O-CH₂-CH₃)
 = 1.96 ppm (d; J=3.1 Hz, =C-CH₃)
 = 2.06 ppm (d; J=3.8 Hz, =C-CH₃)
 = 3.52 ppm (sep/d; J=6.5/3.8 Hz, N-CH)
 = 4.16 ppm (d/q; J=8/7 Hz, O-CH₂-)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

δ = 16.4 ppm (d; J=5.5 Hz, O-CH₂-CH₃)
 = 20.9 ppm (d; J=2.8 Hz, =C-CH₃)
 = 21.8 ppm (s; N-CH-CH₃)
 = 22.5 ppm (s; N-CH-CH₃)
 = 23.5 ppm (d; J=1.1 Hz, =C-CH₃)
 = 49.4 ppm (s; N-CH)
 = 60.7 ppm (d; J=6.9 Hz, O-CH₂-)
 = 131.2 ppm (d; J=133.7 Hz, P-C=)
 = 153.9 ppm (d; J=41.9 Hz, P-C=C)

IR (flüssig):

ν = 543, 578, 620, 660, 742, 768, 883, 950, 1045, 1100,
 1143, 1166, 1195, 1235, 1330, 1365, 1395, 1455,
 1600, 1678, 1710, 1740, 1770

Deprotonierungsversuche an 117

a) n-BuLi/t-BuOK

2.21 g (10 mmol) 117 und 1.23 g (11 mmol) tert.-Butanolat-Kalium in 15 ml THF

Metallierung: bei -78°C 11 mmol n-BuLi zutropfen,
2 h rühren

Elektrophil: 1.56 g (11 mmol) Methyljodid bei -78°C
zugeben, 30 min bei tiefer Temperatur und 30 min
bei RT rühren.

Aufarbeitung: wässrig, destillativ

Ausbeute: 1.3 g an Isomerenmischung (130/147 ~ 85/15, grob
aus dem $^1\text{H-NMR}$ bestimmt)

b) n-BuLi

2.21 g (10 mmol) 117 in 20 ml THF

Metallierung: 11 mmol n-BuLi, 4 h bei -78°C

Elektrophil: 1.56 g (11 mmol) Methyljodid bei tiefer
Temperatur, je 15 min bei -78°C und RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig, destillativ

Ausbeute: 1.47 g Produktgemisch (enthält u.a. Edukt 117,
130 und wahrscheinlich n-Butylgruppen - typischer
Buckel im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 0.8 - 1.2 ppm)

c) tert.-BuLi

2.21 g (10 mmol) 117 in 15 ml THF

Metallierung: 4 h mit 11 mmol tert.-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 1.56 g (11 mmol) Methyljodid in 4 ml
Ether bei -78°C zugetropft, 30 min bei tiefer und

20 min bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig, 2.2 g Rohprodukt (94 %)

Ausbeute: 1.6 g (68.1 %) an 130 (78.3 %) und
147 (21.7 %), $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch aus den Vinylpro-
tonenverhältnissen bestimmt

Kp = 62-64° C/0.005 torr

d) tert.-BuLi/Trimethylchlorsilan: STANDARDMETHODE

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-3-trimethylsilyl-
propen (149)

Ansatz wie unter c), jedoch nach 3.5 h mit 1.19 g
(11 mmol) Trimethylchlorsilan bei -78° C umgesetzt,
über Nacht gerührt und auftauen lassen

Aufarbeitung: wässrig, 2.7 g Rohprodukt (92.2 %)

Ausbeute: 2.3 g (78.5 %) an 149, nur E-Isomeres

farblose Flüssigkeit Kp = 68-72° C/0.005 torr

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{PSi}$	ber.:	C 49.12	H 9.62	N 4.77
293.4	gef.:	C 49.17	H 9.70	N 4.74

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

δ = 0.05 ppm (s; Si- CH_3)

= 1.33 ppm (t; J=7.0 Hz, C- CH_2 - CH_3)

= 1.77 ppm (d/d; J=9/2.5 Hz, =C- CH_2 -Si)

= 2.52 ppm (d; J=2.2 Hz, N- CH_2)

= 4.04 ppm (d/q; J=8.2/7.0 Hz, C- CH_2 -)

= 6.2' ppm (d/t; J=13.0/6.2 Hz, = CH -)

^{13}C -NMR (CDCl_3):

$\delta = -1.47 \text{ ppm (s; Si-CH}_3\text{)}$
 $= 16.5 \text{ ppm (d; } J=6.2 \text{ Hz, O-CH}_2\text{-CH}_3\text{)}$
 $= 19.7 \text{ ppm (d; } J=13.7 \text{ Hz, =C-CH}_2\text{-)}$
 $= 43.7 \text{ ppm (s; N-CH}_3\text{)}$
 $= 61.0 \text{ ppm (d; } J=5.7 \text{ Hz, O-CH}_2\text{)}$
 $= 138.1 \text{ ppm (d; } J=181.7 \text{ Hz, P-C=)}$
 $= 139.6 \text{ ppm (d; } J=34.2 \text{ Hz, P-C=C)}$

IR (flüssig):

$\nu = 563, 595, 635, 650, 677, 690, 710, 757, 790, 848,$
 $955, 1025, 1048, 1065, 1095, 1134, 1163, 1245, 1342,$
 $1365, 1390, 1450, 1475, 1612 \text{ cm}^{-1}$

e) LDA/Trimethylchlorsilan: 149

2.21 g (10 mmol) 117 in 15 ml THF

Metallierung: 3 h mit 11 mmol LDA (hergestellt aus 11
mmol n-BuLi und 1.3 g Diisopropylamin in 8 ml THF
bei 0°C) bei 0°C

Elektrophil: 1.19 g Trimethylchlorsilan bei 0°C zuge-
setzt und über Nacht bei RT gerührt.

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 2.5 g Rohprodukt (85.3 %) an 149

nur E-Isomeres

Deprotonierung eines E/Z-Gemisches von 117

Isomerenverhältnis E/Z = 59/41

a) Elektrophil: Trimethylchlorsilan

Durchführung: siehe Standardmethode, darüberstehend d)

Ausbeute: 2.6 g (88.7 %) Rohprodukt an 149, nur E-Isomeres

b)Elektrophil: CD_3OD

Durchführung: Standardmethode, darüberstehend d)

Ausbeute: 1.9 g (36 %) roh, 1.6 g (72 %) destilliert
 farblose Flüssigkeit $K_p = 52^\circ \text{C}/0.001 \text{ torr}$, besteht
 aus einem Produktgemisch von 151 und deuteriertem Allyl-
 phosphonat 150.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Isomerengemisch

151:

$\delta = 1.32 \text{ ppm}$ (t; $J=7.0 \text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)
 $= 1.76 \text{ ppm}$ (m; $=\text{CH-CH}_2\text{-D}$)
 $= 2.54 \text{ ppm}$ (d; $J=2.0 \text{ Hz}$, N-CH_3)
 $= 4.02 \text{ ppm}$ (d/q; $J=7.0/8.2 \text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-}$)
 $= 6.09 \text{ ppm}$ (d/t/t; $J=13.8/7.0/0.9 \text{ Hz}$, $=\text{CH-CH}_2\text{D}$)

Signale des Allylphosphonats 150:

$\delta = 2.35 \text{ ppm}$ (d; $J=1.5 \text{ Hz}$, N-CH_3)
 $= 5.1 - 5.4 \text{ ppm}$ (m; $=\text{CH}_2$)

Isomeregehalt aus dem Integrationsverhältnis der N-CH_3 -
 Peaks bestimmt: 151 (91 %) und 150 (9 %).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{DNO}_3\text{P}$	ber.:*	C 48.48	H 9.33	N 5.99
222.2	gef.:	C 48.86	H 9.11	N 6.33

* Prozentgehalte mit D = H berechnet

NMR-spektroskopische Untersuchung des 1-Dimethylamino-
-diethylphosphonats-3-lithio-propan (1-8)

1.11 g (5 mmol) 117 in 5 ml THF

Metallierung: 2 h mit 5.5 mmol t-BuLi bei -78°C , auf RT auftauen lassen, das Lösungsmittel z.T. abgezogen und die Lösung anschließend unter Zusatz von TMS bei RT vermessen:

$^1\text{H-NMR}$ (THF):

$\delta = 6.12 \text{ ppm}$ (d/t; $J=18.5/12.3 \text{ Hz}$, $=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Li}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF):

Ansatz wie oben, das Lösungsmittel im Eisbad im Vakuum (Drehschieberpumpe) zur Konzentrierung der Lösung und Entfernung des störenden Pentans abziehen, 1 ml THF- d_8 und TMS zusetzen. Unter Argon in das Probenröhrchen einfüllen. Das Spektrum wurde über Nacht bei $+30^{\circ}\text{C}$ mit dem XL-100 aufgenommen.

$\delta = 16.8 \text{ ppm}$ (d; $J=7.6 \text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

$= 11.0 \text{ ppm}$ (d; $J=5.2 \text{ Hz}$, $\text{N}-\text{CH}_3$)

$= 60.7 \text{ ppm}$ (d; $J=4.8 \text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-$)

$= 72.3 \text{ ppm}$ (d; $J=268.5 \text{ Hz}$, $\text{P}-\underline{\text{C}}$)

$= 80.0 \text{ ppm}$ (d; verbreitert, $J=15.3 \text{ Hz}$, $\text{P}-\text{C}-\text{C}-\underline{\text{C}}$)

$= 134.4 \text{ ppm}$ (d; $J=35.3 \text{ Hz}$, $\text{P}-\text{C}-\underline{\text{C}}$)

Bei -78°C gefahrenes Spektrum zeigt außer Linienverbreiterungen keine Änderung der chemischen Verhältnisse.

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-hept-1-en (152)

Substrat: 2.21 g (10 mmol) 117 in 15 ml THF

Metallierung: 3.5 h mit 11 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 2.02 g n-Butyliodid bei -78°C

Aufarbeitung: wässrig, destillativ

Ausbeute: 1.95 g (70.3 %)

farblose Flüssigkeit $K_p = 104-108^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{P}$	ber.: C 56.30	H 10.18	N 5.05
277.3	gef.: C 56.62	H 10.20	N 5.04

^1H -NMR (CDCl_3):

$\delta = 0.7 - 1.6\text{ ppm}$ (2mal m; n-Butyl)
 $= 1.38\text{ ppm}$ (t; $J=7.1\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
 $= 2.29\text{ ppm}$ (m; 2 H, $=\text{C}-\text{CH}_2-$)
 $= 2.65\text{ ppm}$ (d; $J=2.5\text{ Hz}$, $\text{N}-\text{CH}_3$)
 $= 4.12\text{ ppm}$ (a/q; $J=6/7\text{ Hz}$, $\text{C}-\text{CH}_2-$)
 $= 6.15\text{ ppm}$ (d/t; $J=13.6/7.2\text{ Hz}$, $=\text{CH}-$)

^{13}C -NMR (CDCl_3):

$\delta = 14.0\text{ ppm}$ (s; $-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$)
 $= 16.5\text{ ppm}$ (d; $J=6.0\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
 $= 22.6, 28.6\text{ und }31.8\text{ ppm}$ (s; $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-$)
 $= 27.5\text{ ppm}$ (d; $J=14.3\text{ Hz}$, $=\text{CH}-\text{CH}_2-$)
 $= 43.9\text{ ppm}$ (s; $\text{N}-\text{CH}_3$)
 $= 61.3\text{ ppm}$ (d; $J=5.9\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-$)
 $= 140.0\text{ ppm}$ (d; $J=30.5\text{ Hz}$, $\text{P}-\text{C}=\text{C}$)
 $= 140.6\text{ ppm}$ (d; $J=181.6\text{ Hz}$, $\text{P}-\text{C}=\text{C}$)

IR (flüssig):

γ = 580, 656, 755, 794, 960, 1028, 1052, 1098, 1145,
1165, 1248, 1295, 1320, 1368, 1392, 1425, 1455,
1480, 1628 cm^{-1}

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-3,3-bis(trimethylsilyl)-propen (154)

Darstellung im Eintopfverfahren

Substrat: 2.21 g (10 mmol) 117 in 15 mmol THF

1. Metallierung: 3.5 h mit 11 mmol t-BuLi bei -78°C

1. Elektrophil: 1.19 g (11 mmol) TMCS bei -78°C , über
Nacht gerührt und auf RT auftauen lassen, wiederum
auf -78°C abgekühlt

2. Metallierung: 11 mmol t-BuLi 4 h bei -78°C

2. Elektrophil: 1.25 g (11.5 mmol) TMCS bei -78°C , über
Nacht gerührt und auf RT auftauen lassen

Ausbeute: 1.7 g (46.5 %) 154, der Vorlauf von 1.3 g
enthält zum Großteil 154!

farblose Flüssigkeit

$K_p = 87^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{NO}_3\text{PSi}_2$

ber.: C 49.28 H 9.93 N 3.83

365.6

gef.: C 49.23 H 10.05 N 3.86

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 0.08\text{ ppm}$ (s; Si-CH_3)

= 1.34 ppm (t; $J=7.0\text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)

· 2.22 ppm (d/d; $J=13.2/1.0\text{ Hz}$, $\text{Si}_2\text{CH-}$)

= 2.55 ppm (d; $J=2.8\text{ Hz}$, N-CH_3)

δ = 4.09 ppm (d/q; $J=8.0/7.0$ Hz, O- $\underline{\text{CH}_2}$ -)
= 6.09 ppm (d/d; $J=13.2/13.2$ Hz, P-C= $\underline{\text{CH}}$ -)

^{13}C -NMR (CDCl_3):

δ = -0.6 ppm (s; Si- $\underline{\text{CH}_3}$)
= 16.0 ppm (d; $J=6.1$ Hz, O- CH_2 - $\underline{\text{CH}_3}$)
= 22.1 ppm (d; $J=10.9$ Hz, Si $_2$ - $\underline{\text{CH}}$ -)
= 43.3 ppm (s; N- $\underline{\text{CH}_3}$)
= 60.2 ppm (d; $J=5.7$ Hz, O- $\underline{\text{CH}_2}$ -)
= 136.3 ppm (d; $J=180.7$ Hz, P- $\underline{\text{C}}=$)
= 142.4 ppm (d; $J=35.2$ Hz, P-C= $\underline{\text{C}}$ -)

IR (flüssig):

ν = 540, 595, 610, 648, 683, 698, 770 (b), 837, 860, 918,
955, 995, 1023, 1075, 1092, 1160, 1245, 1345, 1363,
1387, 1450, 1473, 1595 cm^{-1}

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-3-trimethylsilyl-
but-1-en (153)

Eintopfverfahren

Substrat: 1.85 g (8.4 mmol) 117 in 15 ml THF

1. Metallierung: 4 h mit 9.2 mmol t-BuLi bei -78°C

1. Elektrophil: 1.00 g (9.2 mmol) TMCS bei -78°C , über
Nacht bei RT gerührt und auftauen lassen

2. Metallierung: 3.5 h mit 9.2 mmol t-BuLi bei -78°C

2. Elektrophil: 1.31 g (9.2 mmol) Methyljodid bei
 -78°C , über Nacht bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 2.45 g (94.9 %)

farblose Flüssigkeit

Kp = 84-89° C/0.005 torr

 $C_{13}H_{30}NO_3PSi$

ber.: C 50.79 H 9.84 N 4.56

307.4

gef.: C 50.15 H 9.73 N 4.56

 ^1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.01 ppm (s; Si- $\underline{CH}_3$)= 1.05 ppm (d; J=7.5 Hz, Si-CH- $\underline{CH}_3$)= 1.29 ppm (t; J=6.9 Hz, O- $\underline{CH}_2$ - $\underline{CH}_3$)= 1.30 ppm (t; J=7.0 Hz, O- $\underline{CH}_2$ - $\underline{CH}_3$)= 2.1 - 2.3 ppm (m, breit; =CH- $\dot{C}\underline{H}$ - $\underline{CH}_3$)= 2.47 ppm (d; J=2.3 Hz, N- $\underline{CH}_3$)= 3.99 ppm (m; O- $\underline{CH}_2$ -)= 5.89 ppm (d/d; $^3J_{PH}=12.0/{}^3J_{HH}=13.8$ Hz, P-C= $\underline{CH}$ -) ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = -3.21 ppm (s; Si- $\underline{CH}_3$)= 14.3 ppm (s; Si-CH- $\underline{CH}_3$)= 16.5 ppm (d; J=6.2 Hz, O- $\underline{CH}_2$ - $\underline{CH}_3$)= 23.3 ppm (d; J=13.6 Hz, =C- $\underline{CH}$ -)= 44.1 ppm (s; N- $\underline{CH}_3$)= 61.1 ppm (d; J=5.8 Hz, O- $\underline{CH}_2$ -)= 137.0 ppm (d; J=181.0 Hz, P- $\underline{C}$ =)= 146.3 ppm (d; J=32.0 Hz, P-C= $\underline{C}$)IR (flüssig):

ν = 570, 600, 668, 688, 754, 793, 839, 850, 894, 958,
 992, 1037, 1048, 1064, 1096, 1133, 1165, 1247, 1346,
 1392, 1452, 1477, 1602 cm^{-1}

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-4-hydroxy-4-phenyl-
but-1-en (155)

Substrat: 2.21 g (10 mmol) 117 in 15 ml THF

Metallierung: 4 h mit 11 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 1.17 g (11 mmol) Benzaldehyd bei -78°C

zugetropft, über Nacht bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig (ges. NH_4Cl -Lsg.)

Ausbeute: 2.7 g (83 %) Rohprodukt

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{NO}_4\text{P}$

MG = 327.4

^1H -NMR (CCl_4): Rohprodukt

δ = 1.20 ppm (t; $J=7\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

= 2.3 - 2.9 ppm (m; $=\text{C}-\text{CH}_2-$)

= 2.43 ppm (d; $J=2\text{ Hz}$, $\text{N}-\text{CH}_3$)

= 3.83 ppm (m; $\text{O}-\text{CH}_2-$)

= 4.62 ppm (t; $J=7\text{ Hz}$, $\text{Ph}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$)

= 5.03 ppm (breit; $-\text{OH}$)

= 6.20 ppm (d/t; $J=13/7\text{ Hz}$; $=\text{CH}-$)

= 7.0 - 7.4 ppm (C_6H_5)

Bemerkung: Die Verbindung läßt sich nicht unzersetzt
destillieren.

Metallierungsversuche an 118

a) mit tert.-BuLi als Base: STANDARDMETHODE

i-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2-methynyl-3-tri-
methylsilyl-propen (156): E-Isomer

2.35 g (10 mmol) 118 in 20 ml THF

Metallierung: 3.5 h mit 11 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 1.19 g (11 mmol) TMCS bei -78°C , über

Nacht bei RT rühren

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 2.59 g (81.3 %) 156

farblose Flüssigkeit

Kp = $68-69^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{PSi}$	ber.: C 50.79	H 9.84	N 4.56
307.5	gef.: C 50.53	H 9.80	N 4.41

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

$\delta = 0.06\text{ ppm (s; Si-CH}_3\text{)}$

$= 1.32\text{ ppm (t; } J=7.3\text{ Hz, O-CH}_2\text{-CH}_3\text{)}$

$= 1.91\text{ ppm (d; } J=2.8\text{ Hz, C=C-CH}_3\text{)}$

$= 1.98\text{ ppm (d; } J=2.0\text{ Hz, Si-CH}_2\text{-)}$

$= 2.54\text{ ppm (d; } J=2.3\text{ Hz, N-CH}_3\text{)}$

$= 4.03\text{ ppm (d/q; } J=8.3/7.3\text{ Hz, O-CH}_2\text{-)}$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 0.4\text{ ppm (s; Si-CH}_3\text{)}$

$= 16.9\text{ ppm (d; } J=6.3\text{ Hz, O-CH}_2\text{-CH}_3\text{)}$

$= 21.7\text{ ppm (d; } J=2.8\text{ Hz, C=C-CH}_3\text{)}$

$= 27.9\text{ ppm (d; } J=11.8\text{ Hz, Si-CH}_2\text{-C=)}$

$= 44.0\text{ ppm (s; N-CH}_3\text{)}$

δ = 60.7 ppm (d; J=5.4 Hz, O-CH₂-)
= 132.7 ppm (d; J=179.3 Hz, =C-P)
= 154.0 ppm (d; J=38.5 Hz, C=C-P)

IR (flüssig): ν = 538, 622, 652, 690, 760, 790, 845, 955, 1030,
1050, 1075, 1095, 1165, 1248, 1290, 1390, 1445, 1598 cm⁻¹

b) mit LDA als Base

2.35 g (10 mmol) 118 in 15 ml THF

Metallierung: 2 h mit 11 mmol LDA in 10 ml THF bei 0° C

Elektrophil: 1.19 g (11 mmol) TMCS bei 0° C, über Nacht
bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 0.6 g (19.5 %) 156

Bemerkung: Der Vorlauf von 0.55 g besteht zum Großteil
aus Edukt 118

Ein Parallelansatz wurde mit 1.56 g (11 mmol) Methyl-
iodid bei 0° C umgesetzt, 1.5 h bei RT gerührt und dann
wässrig aufgearbeitet.

Ausbeute: 0.7 g Edukt/Produkt-Gemisch (54/46); 158 ab-
solut 13 %.

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2-methyl-but-1-en (158),

E-Isomer)

2.35 g (10 mmol) 118 in 20 ml THFMetallierung: 3.5 h mit 11 mmol t-BuLi bei -78°C Elektrophil: 1.56 g (11 mmol) CH_3I bei -78°C , über

Nacht bei RT

Aufarbeitung: Wässrig

Ausbeute: 2.1 g (84.3 %)

farblose Flüssigkeit $K_p = 52^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$	ber.:	C 53.00	H 9.70	N 5.62
249.3	gef.:	C 52.49	H 9.85	N 5.43

 $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

- $\delta = 1.00\text{ ppm}$ (t; $J=7.5\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
 $= 1.32\text{ ppm}$ (t; $J=7.1\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
 $= 1.92\text{ ppm}$ (d; $J=2.8\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_3$)
 $= 2.34\text{ ppm}$ (q/d; $J=7.5/2.0\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$)
 $= 2.54\text{ ppm}$ (d; $J=2.2\text{ Hz}$, $\text{N}-\text{CH}_3$)
 $= 4.03\text{ ppm}$ (d/q; $J=8.5/7.1\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

- $\delta = 12.5\text{ ppm}$ (d; $J=1.6\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
 $= 16.5\text{ ppm}$ (d; $J=6.2\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
 $= 18.3\text{ ppm}$ (d; $J=3.0\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_3$)
 $= 27.9\text{ ppm}$ (d; $J=12.5\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_2-$)
 $= 43.4\text{ ppm}$ (s; $\text{N}-\text{CH}_3$)
 $= 60.7\text{ ppm}$ (d; $J=5.8\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-$)
 $= 135.1\text{ ppm}$ (d; $J=177.9\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{P}$)
 $= 156.1\text{ ppm}$ (d; $J=36.2\text{ Hz}$, $\text{C}=\text{C}-\text{P}$)

IR (flüssig): ν = 548, 625, 670, 750, 793, 843, 900, 958, 1030, 1050, 1070, 1080, 1100, 1118, 1168, 1245, 1270, 1292, 1370, 1392, 1448, 1465, 1480, 1615 cm^{-1}

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2-methyl-pent-1-en (159, E-Isomer)

3.53 g (15 mmol) 118 in 20 ml THF

Metallierung: 3.5 h mit 16.5 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 2.59 g (16.5 mmol) Ethyliodid bei -78°C ,

über Nacht bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 3.0 g (76.1 %) 159

farblose Flüssigkeit $K_p = 67-69^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

δ = 0.91 ppm (t; $J=7.0\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
= 1.30 ppm (t; $J=7.0\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
= 1.2 - 1.6 ppm (m, verdeckt; $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)
= 1.90 ppm (d; $J=2.8\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_3$)
= 2.31 ppm (t/d; $J=7.6/2.0\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_2-$)
= 2.53 ppm (d; $J=2.4\text{ Hz}$, $\text{N}-\text{CH}_3$)
= 4.02 ppm (d/q; $J=8.0/7.0\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

δ = 14.3 ppm (s; $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
= 16.5 ppm (d; $J=6.2\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
= 18.6 ppm (d; $J=3.3\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_3$)
= 21.1 ppm (d; $J=1.4\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)

$\delta = 36.7$ ppm (d; $J=12.0$ Hz, $=\text{C}-\underline{\text{CH}}_2-$)
 $= 43.8$ ppm (s; $\text{N}-\underline{\text{CH}}_3$)
 $= 60.6$ ppm (d; $J=5.7$ Hz, $\text{O}-\underline{\text{CH}}_2-$)
 $= 135.9$ ppm (d; $J=186.9$ Hz, $=\underline{\text{C}}-\text{P}$)
 $= 154.5$ ppm (d; $J=36.1$ Hz, $\underline{\text{C}}=\text{C}-\text{P}$)

IR (flüssig):

1607 cm^{-1} (C=C), 1238 cm^{-1} (P=O)

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2-methyl-tert-
1-en (160), E-Isomer

Ansatz: 3.53 g (15 mmol) 118 in 30 ml THF

Metallierung: 16.5 mmol t-BuLi, 3.5 h bei -78°C

Elektrophil: 2.26 g (16.5 mmol) 1-Brombutan bei -78°C ,

über Nacht bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig

farblose Flüssigkeit

Kp = $93-96^\circ\text{C}/0.005$ torr

Ausbeute: 3.6 g (82.5 %)

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{P}$

ber.: C 57.71 H 10.38 N 4.81

291.4

gef.: C 57.51 H 10.40 N 4.76

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

$\delta = 0.91$ ppm (m; $\text{C}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$)

$= 1.33$ ppm (t; $J=7.1$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$)

$= 1.1 - 1.6$ ppm (m, breit und verdeckt; $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$)

$= 1.91$ ppm (d; $J=3.0$ Hz, $=\text{C}-\underline{\text{CH}}_3$)

$= 2.1 - 2.5$ ppm (m, breit; $=\text{C}-\underline{\text{CH}}_2-$)

$= 2.54$ ppm (d; $J=2.3$ Hz, $\text{N}-\underline{\text{CH}}_3$)

$= 4.03$ ppm (d/q; $J=8.0/7.5$ Hz, $\text{O}-\underline{\text{CH}}_2-$)

^{13}C -NMR (CDCl_3):

$$\begin{aligned} \delta &= 14.0 \text{ ppm (s; } -(\text{CH}_2)-\underline{\text{CH}_3}) \\ &= 16.5 \text{ ppm (d; } J=6.0 \text{ Hz, } \text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}) \\ &= 18.7 \text{ ppm (d; } J=3.1 \text{ Hz, } =\text{C}-\underline{\text{CH}_3}) \\ &= 22.6 \text{ ppm (s; } -\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3) \\ &= 27.6 \text{ ppm (s; } -\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_3) \\ &= 32.1 \text{ ppm (s; } -\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3) \\ &= 34.7 \text{ ppm (d; } J=12.1 \text{ Hz, } =\text{C}-\underline{\text{CH}_2}-) \\ &= 43.8 \text{ ppm (s; } \text{N}-\underline{\text{CH}_3}) \\ &= 60.6 \text{ ppm (d; } J=5.6 \text{ Hz, } \text{O}-\underline{\text{CH}_2}-) \\ &= 135.6 \text{ ppm (d; } J=177.3 \text{ Hz, } =\text{C}-\text{P}) \\ &= 154.9 \text{ ppm (d; } J=36.3 \text{ Hz, } \text{C}=\text{C}-\text{P}) \end{aligned}$$

IR (flüssig):

$$1614 \text{ cm}^{-1} (\text{C}=\text{C}), 1246 \text{ cm}^{-1} (\text{P}=\text{O})$$

Umsetzung von 157 mit r-EuCl

Ein 10 mmol-Standardansatz wird mit 1.01 g (11 mmol) n-Butylchlorid bei -78°C umgesetzt, über Nacht gerührt und dann wässrig aufgearbeitet. Der Vorlauf ($55-57^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$) besteht aus Edukt 118, die Fraktion bei $85-95^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$ zu 35 % aus 160 und zu 65 % aus 118. Produktbildung absol. 4 %.

1-Dimethylamino-1-phenyl-2-pyrazolone - 4-methyl-2-pyrazolone
 but-1-en (1961), F-Issner

ANSWER: 0.75 or 75%.

Verständigung: $\frac{1}{2} \cdot 100 = 50$ (200 - 100 = 100)

Elektrophil: 1.88 g (11 mmol) Benzylbromid bei -78°C
 Aufarbeitung: wässrig, Kugelrohrdestillation
 farblose Flüssigkeit Ofentemperatur $130^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$
 Ausbeute: 2.3 g (70.8 %)

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{P}$	ber.:	C 62.75	H 8.07	N 4.30
525.4	gef.:	C 62.76	H 8.71	N 4.25

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 1.33\text{ ppm}$ (t; $J=6.9\text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)
 $= 2.03\text{ ppm}$ (d; $J=3.1\text{ Hz}$, $=\text{C-CH}_3$)
 $= 2.52\text{ ppm}$ (d; $J=2.7\text{ Hz}$, N-CH_3)
 $= 2.74\text{ ppm}$ (m; 4 H, $\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$)
 $= 4.07\text{ ppm}$ (d/q; $J=8.0/7.1\text{ Hz}$, $\text{C-CH}_2\text{-}$)
 $= 7.1 - 7.5\text{ ppm}$ (m; C_6H_5)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 16.4\text{ ppm}$ (d; $J=6.1\text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)
 $= 18.7\text{ ppm}$ (d; $J=3.0\text{ Hz}$, $=\text{C-CH}_3$)
 $= 34.1\text{ ppm}$ (s; $\text{Ph-CH}_2\text{-}$)
 $= 36.5\text{ ppm}$ (d; $J=11.9\text{ Hz}$, $=\text{C-CH}_2\text{-}$)
 $= 43.7\text{ ppm}$ (s; N-CH_3)
 $= 60.6\text{ ppm}$ (d; $J=5.7\text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-}$)
 $= 125.9\text{ ppm}$ (p)
 $= 128.5\text{ ppm}$
 $= 128.5\text{ ppm}$ } c, m } arom. C
 $= 141.7\text{ ppm}$ (C 1)
 $= 136.4\text{ ppm}$ (d; $J=175.7\text{ Hz}$, $=\text{C-P}$)
 $= 153.2\text{ ppm}$ (d; $J=36.7\text{ Hz}$, C=C-P)

IR (flüssig):

1608 cm^{-1} (C=C), 1242 cm^{-1} (P=O)

1-Dimethylamino-1-diätylphosphonato-2-methyl-oct-1-en (162,
E-Isomer)

Ansatz: 2.35 g (10 mmol) 118 in 20 ml THF

Metallierung: 4 h mit 11 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 1.66 g (11 mmol) 1-Brompentan bei -78°C ,
über Nacht bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig

farblose Flüssigkeit $K_p = 99-104^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$

Ausbeute: 2.2 g (72.1 %)

$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{P}$	ber.:	C 58.99	H 10.56	N 4.59
305.4	gef.:	C 58.80	H 10.41	N 4.51

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 0.91\text{ ppm}$ (t, Breit; $-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$)
 $= 1.36\text{ ppm}$ (t; $J=7.4\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
 $= 1.1 - 1.4\text{ ppm}$ (breit; $-(\text{CH}_2)_4$)
 $= 1.98\text{ ppm}$ (d; $J=2.9\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_3$)
 $= 2.1 - 2.5\text{ ppm}$ (breit, 2 H, $=\text{C}-\text{CH}_2-$)
 $= 2.59\text{ ppm}$ (d; $J=2.7\text{ Hz}$, $\text{N}-\text{CH}_3$)
 $= 4.10\text{ ppm}$ (d/q; $J=8/7\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 14.1\text{ ppm}$ (s; $-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$)
 $= 16.5\text{ ppm}$ (d; $J=6.2\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
 $= 18.7\text{ ppm}$ (d; $J=2.1\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_3$)

= 22.7 ppm (s;	}	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-$
= 27.8 ppm (d; J=1.2 Hz,		
= 29.6 ppm (s;		
= 31.8 ppm (s;		
= 34.8 ppm (d; J=12.2 Hz, $=\text{C}-\text{CH}_2-$)		
= 43.8 ppm (s; $\text{N}-\text{CH}_3$)		
= 60.7 ppm (d; J=5.8 Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-$)		
= 135.4 ppm (d; J=177.5 Hz, $=\text{C}-\text{P}$)		
= 155.0 ppm (d; J=36.8 Hz, $\text{C}=\text{C}-\text{P}$)		

IR (flüssig):

1615 cm^{-1} (C=C), 1244 cm^{-1} (P=O)

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2-methyl-non-1-er (163,

E-Isomer)

Ansatz: 2.35 g (10 mmol) 118 in 20 ml THF

Metallierung: 4 h mit 11 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 1.82 g (11 mmol) 1-Bromhexan bei -78°C

zugeben, über Nacht bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig

farblose Flüssigkeit Kp = $108-111^\circ \text{C}/0.005 \text{ torr}$

Ausbeute: 2.55 g (79.9 %)

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{NO}_3\text{P}$	ber.: C 60.16	H 10.73	N 4.39
319.4	gef.: C 60.42	H 10.67	N 4.44

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ = 0.89 ppm (t, breit; $-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$)

= 1.33 ppm (t; J=7.1 Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

- = 1.1 - 1.5 ppm (breit; $-(\underline{\text{CH}_2})_5-$)
- = 1.97 ppm (d; $J=3.2$ Hz, $=\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$)
- = 2.1 - 2.3 ppm (m, breit; $=\text{C}-\underline{\text{CH}_2}-$)
- = 2.57 ppm (d; $J=2.8$ Hz, $\text{N}-\underline{\text{CH}_3}$)
- = 4.08 ppm (d/q; $J=8.0/7.1$ Hz, $\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-$)

^{13}C -NMR (CDCl_3):

- δ = 14.1 ppm (s; $-(\text{CH}_2)_6-\underline{\text{CH}_3}$)
 - = 16.5 ppm (d; $J=6.3$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}$)
 - = 18.7 ppm (d; $J=2.6$ Hz, $=\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$)
 - = 22.7 ppm
 - = 27.9 ppm
 - = 29.3 ppm
 - = 29.9 ppm
 - = 31.9 ppm
- } (s; $-(\underline{\text{CH}_2})_5-$)
- = 34.8 ppm (d; $J=12.2$ Hz, $=\text{C}-\underline{\text{CH}_2}-$)
 - = 43.9 ppm (s; $\text{N}-\underline{\text{CH}_3}$)
 - = 60.7 ppm (d; $J=5.8$ Hz, $\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-$)
 - = 135.6 ppm (d; $J=177.2$ Hz, $=\underline{\text{C}}-\text{P}$)
 - = 154.9 ppm (d; $J=36.6$ Hz, $\underline{\text{C}}=\text{C}-\text{P}$)

IR (flüssig):

1612 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 1216 cm^{-1} ($\text{P}=\text{O}$).

1-Dimethylamino-1-diphenylpropan-1-ol - 1-Dimethylamino-1-diphenylpropan-1-ol

1-en (164), E-Isomer

Ansatz: 2.35 g (10 mmol) 118 in 20 ml THF

Metallierung: 4 h mit 11 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 2.12 g (11 mmol) 1-Bromooctan bei -78°C ,

über Nacht bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig

farblose Flüssigkeit

Kp = 130-134° C/0.005 torr

Ausbeute: 2.7 g (77.8 %)

$C_{18}H_{34}NO_3P$	ber.:	C 62.22	H 11.02	N 4.03
347.5	gef.:	C 61.96	H 11.01	N 3.98

^1H -NMR ($CDCl_3$):

- δ = 0.90 ppm (t, breit; $-(CH_2)_8-\underline{CH_3}$)
- = 1.35 ppm (t; J=7.2 Hz, $O-\underline{CH_2}-\underline{CH_3}$)
- = 1.1 - 1.6 ppm (breit; $-(CH_2)_7-$)
- = 1.99 ppm (d; J=2.9 Hz, $=C-\underline{CH_3}$)
- = 2.2 - 2.5 ppm (m, breit; $=C-\underline{CH_2}-$)
- = 2.59 ppm (d; J=2.9 Hz, $N-\underline{CH_3}$)
- = 4.10 ppm (d/q; J=8.0/7.0 Hz, $O-\underline{CH_2}-$)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

- δ = 14.1 ppm (s; $-(CH_2)_8-\underline{CH_3}$)
 - = 16.5 ppm (d; J=6.0 Hz, $O-\underline{CH_2}-\underline{CH_3}$)
 - = 18.6 ppm (d; J=3.3 Hz, $=C-\underline{CH_3}$)
 - = 22.8 ppm
 - = 27.9 ppm
 - = 29.4 ppm
 - = 29.6 ppm
 - = 29.9 ppm
 - = 30.0 ppm
- (s; $-(CH_2)-$)
 ein Signal zu wenig, wahrscheinlich
 in den Peaks um 29 ppm enthalten
- = 34.7 ppm (d; J=12.2 Hz, $=C-\underline{CH_2}-$)
 - = 45.8 ppm (s; $N-\underline{CH_3}$)

δ = 60.6 ppm (d; J=5.6 Hz, O-CH₂-)
 = 135.6 ppm (d; J=177.0 Hz, P-C=)
 = 154.8 ppm (d; J=36.4 Hz, P-C=C)

IR (flüssig): ν = 543, 560, 630, 750, 792, 956, 1028, 1050,
 1098, 1125, 1165, 1205, 1247, 1294, 1370, 1380, 1390,
 1448, 1470, 1613 cm⁻¹

1-Dimethylamino-1'-diethylphosphonato-2-methyl-hexa-
dien-1.5 (165), E-Isomer

Ansatz: 3.53 g (15 mmol) 118 in 20 ml THF

Metallierung: 3.5 h mit 16.5 mmol t-BuLi bei -78° C

Elektrophil: 2.00 g (16.5 mmol) Allylbromid bei -78° C

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 3.7 g (89.6 %)

farblose Flüssigkeit Kp = 81-85° C/0.005 torr

C ₁₃ H ₂₆ NO ₃ P	ber.:	C 56.71	H 9.52	N 5.08
275.3	gef.:	C 56.74	H 9.60	N 4.91

¹H-NMR (CCl₄):

δ = 1.30 ppm (t; J=7.0 Hz, O-CH₂-CH₃)
 = 1.93 ppm (d; J=2.8 Hz, =C-CH₃)
 = 2.0 - 2.5 ppm (m; 4 H, =C-CH₂-CH₂-C=)

- 2.55 ppm (d; J=2.8 Hz, N-CH₃)

= 4.02 ppm (d/q; J=8.0/7.0 Hz, O-CH₂-)

= 4.1 - 4.2 ppm (m; 2 H, =CH-)

= 5.6 - 5.7 ppm (m; 2 H, =CH-)

^{13}C -NMR (CDCl_3):

$\delta = 16.5$ ppm (d; $J=6.3$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
 $= 18.7$ ppm (d; $J=3.0$ Hz, $=\text{C}-\text{CH}_3$)
 $= 32.1$ ppm (s; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$)
 $= 34.1$ ppm (d; $J=12.2$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{P}$)
 $= 43.8$ ppm (s; $\text{N}-\text{CH}_3$)
 $= 60.7$ ppm (d; $J=5.8$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2-$)
 $= 114.7$ ppm (s; $\text{CH}_2=\text{CH}-$)
 $= 136.2$ ppm (d; $J=176.5$ Hz, $=\text{C}-\text{P}$)
 $= 138.3$ ppm (s; $\text{CH}_2=\text{CH}-$)
 $= 153.7$ ppm (d; $J=37.0$ Hz, $-\text{C}=\text{C}-\text{P}$)

IR (flüssig):

3075cm^{-1} ($=\text{CH}_2$), 1638cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 1607cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{P}$),
 1238cm^{-1} ($\text{P}=\text{O}$)

6-Dimethylamino-6-diethylphosphonato-5-methyl-hex-5-en-1-in (166), E-Isomer

Ansatz: 3.53 g (15 mmol) 118 in 20 ml THF

Metallierung: 3 h mit 16.5 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 1.96 g (16.5 mmol) Brompropin bei -78°C ,

30 min bei -78°C und 1 h bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig

farblose Flüssigkeit

$K_p = 91-95^\circ\text{C}/0.005$ torr

Ausbeute: 3.5 g (85.4 %)

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$

273.3

ber.: C 57.13

gef.: C 57.13

H 8.85

H 8.87

N 5.13

N 5.16

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

- δ = 1.31 ppm (t; $J=7.0$ Hz, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)
= 1.97 ppm (d; $J=3.1$ Hz, $=\text{C-CH}_3$)
= 2.55 ppm (d; $J=2.4$ Hz, N-CH_3)
= 1.8 - 2.7 ppm (m, breit; $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=}$)
= 4.01 ppm (d/q; $J=8.0/7.0$ Hz, $\text{O-CH}_2\text{-}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

- δ = 16.5 ppm (d; $J=6.1$ Hz, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)
= 17.0 ppm (d; $J=1.6$ Hz, $\equiv\text{C-CH}_2\text{-}$)
= 18.7 ppm (d; $J=3.3$ Hz, $=\text{C-CH}_3$)
= 33.4 ppm (d; $J=12.1$ Hz, $=\text{C-CH}_2\text{-}$)
= 43.8 ppm (s; N-CH_3)
= 60.7 ppm (d; $J=5.7$ Hz, $\text{O-CH}_2\text{-}$)
= 69.1 ppm (s; $\text{H-C}\equiv$)
= 83.9 ppm (s; $\text{HC}\equiv\text{C-C}$)
= 137.3 ppm (d; $J=175.4$ Hz, $=\text{C-P}$)
= 152.1 ppm (d; $J=36.9$ Hz, C=C-P)

IR (flüssig):

- 3295 cm^{-1} ($\equiv\text{C-H}$), 3215 cm^{-1} (?), 2110 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$),
 1609 cm^{-1} (C=C), 1238 cm^{-1} (P=O)

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2-methyl-6-chlor-
hex-1-en (167), E-Isomer

2.35 g (10 mmol) 118 in 15 ml THF

Metallierung: 3.5 h mit 11 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 1.73 g (11 mmol) 1-Brom-3-Chlorpropan bei
 -78°C , über Nacht bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 2.2 g (70.6 %)

$C_{13}H_{27}ClNO_3P$	ber.:	C 50.08	H 8.73	N 4.49
311.8	gef.:	C 49.61	H 8.75	N 4.38

^1H -NMR (CCl_4):

- $\delta = 1.32$ ppm (t; $J=7.0$ Hz, $O-CH_2-\underline{CH_3}$)
- $= 1.4 - 1.8$ ppm (m, breit; $=C-CH_2-\underline{CH_2}-CH_2-$)
- $= 1.94$ ppm (d; $J=3.2$ Hz, $=C-\underline{CH_3}$)
- $= 2.37$ ppm (t/d; $J=8.0/2$ Hz, $=C-\underline{CH_2}-$)
- $= 2.54$ ppm (d; $J=2.9$ Hz, $N-\underline{CH_3}$)
- $= 3.36$ ppm (t; $J=6.0$ Hz, $-\underline{CH_2}-Cl$)
- $= 4.01$ ppm (d/t; $J=8.0/7.0$ Hz, $O-\underline{CH_2}-$)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

- $\delta = 16.5$ ppm (d; $J=6.0$ Hz, $O-CH_2-\underline{CH_3}$)
- $= 18.6$ ppm (d; $J=2.9$ Hz, $=C-\underline{CH_3}$)
- $= 24.9$ ppm (s; $=C-CH_2-\underline{CH_2}-$)
- $= 32.6$ ppm (s; $=C-CH_2-CH_2-\underline{CH_2}-$)
- $= 33.7$ ppm (d; $J=12.0$ Hz, $=C-\underline{CH_2}-$)
- $= 43.9$ ppm (s; $N-\underline{CH_3}$)
- $= 44.6$ ppm (s; $-\underline{CH_2}-Cl$)
- $= 60.8$ ppm (d; $J=5.6$ Hz, $O-\underline{CH_2}-$)
- $= 136.1$ ppm (d; $J=177.4$ Hz, $=\underline{C}-P$)
- $= 153.7$ ppm (d; $J=36.2$ Hz, $\underline{C}=C-P$)

IR (flüssig):

1609 cm^{-1} ($C=C$), 1242 cm^{-1} ($P=O$)

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2,5-dimethyl-
hex-1-en (168)

3.53 g (15 mmol) 118 in 30 ml THF

Metallierung: 3.5 h bei -78°C mit 16.5 mmol t-BuLi

Elektrophil: bei -78°C 2.21 g (18 mmol) Isopropylbromid zutropfen, über Nacht bei RT rühren

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 1.45 g Substanzgemisch an 168 (28 %) und 118 (29 %), $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Zur Reinigung wurde eine angereicherte Fraktion gaschromatographisch getrennt.

farblose Flüssigkeit $K_p = 79-80^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{P}$	ber.: C 56.30	H 10.18	N 5.05
277.3	gef.: C 55.90	H 10.30	N 4.98

Isopropyliodid als Elektrophil:

Ein 10 mmol Standard-Metallierungsansatz von 118 wird bei -78°C mit 1.87 g (11 mmol) Isopropyliodid versetzt. Der Versuchsansatz wird über Nacht bei RT gerührt und dann wässrig aufgearbeitet.

Ausbeute: 1.8 g (64.9 %) 168

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

- $\delta = 0.90\text{ ppm}$ (d; $J=6.5\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
- $= 1.33\text{ ppm}$ (t; $J=7.4\text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)
- $= 1.7\text{-}2.1\text{ ppm}$ (m; $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
- $= 1.94\text{ ppm}$ (d; $J=3.1\text{ Hz}$, $=\text{C-CH}_2$)

$$\begin{aligned}\delta &= 2.26 \text{ ppm (d/d; } J=6.5/2.3 \text{ Hz, } =\text{C}-\underline{\text{CH}}_2-) \\ &= 2.55 \text{ ppm (d; } J=3.0 \text{ Hz, N}-\underline{\text{CH}}_3) \\ &= 4.06 \text{ ppm (d/q; } J=3/7 \text{ Hz, O}-\underline{\text{CH}}_2-)\end{aligned}$$

^{13}C -NMR (CDCl_3):

$$\begin{aligned}\delta &= 16.5 \text{ ppm (d; } J=6.0 \text{ Hz, O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3) \\ &= 18.6 \text{ ppm (d; } J=3.3 \text{ Hz, } =\text{C}-\underline{\text{CH}}_3) \\ &= 22.7 \text{ ppm (s; } -\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2) \\ &= 26.4 \text{ ppm (s; } -\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2) \\ &= 43 \text{ ppm (d; } J \sim 12 \text{ Hz, } =\text{C}-\underline{\text{CH}}_2-), \text{ eine Signalhälfte verdeckt} \\ &= 43.6 \text{ ppm (s; } -\text{N}-\underline{\text{CH}}_3) \\ &= 60.5 \text{ ppm (d; } J=5.5 \text{ Hz, O}-\underline{\text{CH}}_2-) \\ &= 136.6 \text{ ppm (d; } J=175.2 \text{ Hz, P}-\underline{\text{C}}=) \\ &= 153.5 \text{ ppm (d; } J=36.5 \text{ Hz, P}-\text{C}=\underline{\text{C}})\end{aligned}$$

IR (flüssig):

$$\begin{aligned}\nu &= 541, 555, 636, 668, 750, 790, 955, 1027, 1050, 1075, \\ &1098, 1117, 1128, 1165, 1243, 1280, 1293, 1367, 1391, \\ &1446, 1468, 1608 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

Umsetzung von 157 mit tert.-Butyliodid

3.53 g (15 mmol) 118 in 20 ml THF

Metallierung: 3.5 h bei -78°C mit 16.5 mmol t-BuLi

Elektrophil: 3.04 g (16.5 mmol) t-Butyliodid bei -78°C

zutropfen, 1 h bei tiefer Temperatur, dann bei RT

über Nacht gerührt

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 1.1 g (31.2 %) 118, nur δ -Reprotonierung

^{13}C -NMR-spektroskopische Vermessung des Anions 157

1.18 g (5 mmol) 118 in 4 ml THF

Metallierung: 3.5 h bei -78°C mit 5.5 mmol t-BuLi

Probenvorbereitung: bei -40°C wird im Pumpenvakuum zur

Entfernung des Pentans das Lösungsmittel weitgehend

abgezogen, zur Vervollständigung noch kurz bei

-10°C . Dann 1 ml THF- d_8 zusetzen und die Lösung

unter Argon in das Probenröhrchen füllen, TMS

zusetzen, verschließen und bis zur Messung bei

-78°C belassen.

^{13}C -NMR (THF + THF- d_8):

δ = 16.8 ppm (d; $J=8.5\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

= 24.5 ppm (s; $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$)

= 45.3 ppm (d; $J=5.9\text{ Hz}$, $\text{N}-\text{CH}_3$)

= 59.8 ppm (d; $J=4.8\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-$)

= 72.9 ppm (d; $J=269.8\text{ Hz}$, $\text{P}-\text{C}=\text{O}$)

= 83.3 ppm (breit; $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$)

= 141.8 ppm (d; $J=76.9\text{ Hz}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$)

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2-ethyl-but-1-en (169)

Ansatz: 1.23 g (4.9 mmol) 158 in 20 ml THF

Metallierung: 3.5 h mit 5.4 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 0.77 g (5.4 mmol) CH_3I bei -78°C , über

Nacht bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig

farblose Flüssigkeit

$K_p = 75^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$

Ausbeute: 0.9 g (69.8 %)

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{P}$

ber.: C 54.74 H 9.95 N 5.32

263.3

gef.: C 54.72 H 9.97 N 5.25

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 1.03\text{ ppm}$ (t; $J=7.5\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

$= 1.04\text{ ppm}$ (t; $J=7.5\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

$= 1.35\text{ ppm}$ (t; $J=7.2\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

$= 2.36\text{ ppm}$ (q/d; $J=\sim 7.5/1.9\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_2-$)

$= 2.46\text{ ppm}$ (q/d; $J=\sim 7.5/2.0\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_2-$)

$= 2.63\text{ ppm}$ (d; $J=2.9\text{ Hz}$, $\text{N}-\text{CH}_3$)

$= 4.11\text{ ppm}$ (q/d; $J=7.0/8\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 13.0\text{ ppm}$ (d; $J=4.5\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

$= 13.0\text{ ppm}$ (s; $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

$= 16.5\text{ ppm}$ (d; $J=6.1\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

$= 24.4\text{ ppm}$ (d; $J=4.4\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_2-$)

$= 24.6\text{ ppm}$ (d; $J=11.8\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_2-$)

$= 43.8\text{ ppm}$ (s; $\text{N}-\text{CH}_3$)

$= 60.6\text{ ppm}$ (d; $J=6.0\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-$)

$\delta = 134.6$ ppm (d; $J=178.1$ Hz, $=\underline{C}-P$)
 $= 161.7$ ppm (d; $J=36.7$ Hz, $\underline{C}=\underline{C}-P$)

IR (flüssig):

1688 cm^{-1} (?), 1607 cm^{-1} (C=C), 1642 cm^{-1} (P=O)

1-Dimethylamino-1'-diäthylphosphonat-2-trimethylsilylmethyl-3-trimethylsilyl-propen (170)

Eintopfverfahren: 2.35 g (10 mmol) 118 in 20 ml THF

1. Metallierung: 3.5 h bei -78°C mit 11 mmol t-BuLi

1. Elektrophil: 1.19 g (11 mmol) TMCS bei -78°C , über Nacht bei RT gerührt, dann erneut abgekühlt

2. Metallierung: 3 h bei -78°C mit 11 mmol t-BuLi

2. Elektrophil: 1.25 g (11.5 mmol) TMCS bei -78°C , über Nacht bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 3.1 g (82 %)

farblose Flüssigkeit $K_p = 81^\circ\text{C} / 0.003\text{ torr}$

$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{NO}_3\text{PSi}_2$	ber.:	C 50.62	H 10.09	N 3.69
379.7	gef.:	C 50.12	H 10.02	N 3.73

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

$\delta = 0.06$ ppm (s; Si- $\underline{\text{CH}}_3$, 18 H)
 $= 1.34$ ppm (t; $J=7.0$ Hz, O- $\underline{\text{CH}}_2$ - $\underline{\text{CH}}_3$)
 $= 1.89$ ppm (d; $J=2.0$ Hz, $=\underline{\text{C}}-\underline{\text{CH}}_2$ -Si)
 $= 2.09$ ppm (d; $J=2.3$ Hz, $=\underline{\text{C}}-\underline{\text{CH}}_2$ -Si)
 $= 2.17$ ppm (s; $\text{N}-\underline{\text{CH}}_3$, 6 H)
 $= 4.02$ ppm (d/q; $J=8.0/7.0$ Hz, O- $\underline{\text{CH}}_2$ -)

^{13}C -NMR (CDCl_3):

IR (flüssig):

$\delta = -0.2$ und -0.4 ppm (2mal s; $\text{Si}-\underline{\text{CH}_3}$)

$\nu = 853, 1253, 1585 \text{ cm}^{-1}$

$= 16.6$ ppm (d; $J=6.0$ Hz, $\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_3}$)

$= 25.7$ ppm (d; $J=1.8$ Hz, $=\text{C}-\underline{\text{CH}_2}-$)

$= 26.9$ ppm (d; $J=12.5$ Hz, $=\text{C}-\underline{\text{CH}_2}-$)

$= 43.9$ ppm (s; $\text{N}-\underline{\text{CH}_3}$)

$= 60.3$ ppm (d; $J=5.6$ Hz, $\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-$)

$= 128.0$ ppm (d; $J=184.9$ Hz, $\text{P}-\underline{\text{C}}=$)

$= 157.7$ ppm (d; $J=41.2$ Hz, $\text{P}-\text{C}=\underline{\text{C}}$)

Deuterierungs- und Reprotonierungsversuche an 157

a) Umsetzung mit Methanol- d_4

10 mmol Standardansatz bei -78°C mit 0.4 g (11 mmol)

CD_3OD versetzt, 20 min bei tiefer Temperatur und 30 min bei RT gerührt und dann wässrig aufgearbeitet.

Ausbeute: 1.8 g (76.6 %) an 118- d_1 (74 %) und 171- d_1 (26 %).

b) mit Schwefelsäure

5 mmol Standardansatz bei -78°C mit 0.25 g (2.6 mmol)

Schwefelsäure in 2 ml THF versetzt und anschließend

wässrig aufgearbeitet. α/β -Verhältnis aus dem Rohpro-

dukt bestimmt: 49.5 % 171 und 50.5 % 118.

c) mit D_2O

10 mmol Standardansatz bei -78°C mit 2.2 g (110 mmol)

D_2O umgesetzt und sofort auf RT erwärmt und anschließend

wässrig aufgearbeitet. α/β -Verhältnis grob aus dem Roh-

produkt bestimmt: ~ 55 % 171- d_1 und 45 % 118- d_1 .

d) mit Acetonitril- d_3

10 mmol-Standardansatz bei -78°C mit 0.6 g (14 mmol) Acetonitril- d_3 versetzt, 15 min bei tiefer Temperatur gerührt und dann den Ansatz auf RT aufgewärmt, anschließend wässrig aufgearbeitet. α/β -Verhältnis aus dem Rohprodukt zu 77 % $118-d_1$ und 33 % $171-d_1$ bestimmt.

e) mit Deuteriochloroform

Ein 10 mmol-Standardansatz wird bei -78°C mit 1.33 g (11 mmol) Chloroform- d_1 umgesetzt. Der dunkel verfärbte Kolbeninhalt wird noch 20 min bei tiefer Temperatur gerührt, dann auf RT erwärmt und anschließend wässrig aufgearbeitet.

Ausbeute: 0.9 g (38.1 %) $118-d_1$; keine α -Deuterierung
farblose Flüssigkeit $K_p = 65-66^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$

$^1\text{H-NMR}$

a) $118-d_1$ (CDCl_3):

$\delta = 1.34\text{ ppm (t; } J=6.8\text{ Hz, O-CH}_2\text{-CH}_3)$
 $= 1.90\text{ ppm (d; } J=2.8\text{ Hz, 2 H, =C-CH}_2\text{D)}$
 $= 2.02\text{ ppm (d; } J=2.9\text{ Hz, 3 H, =C-CH}_3)$
 $= 2.56\text{ ppm (d; } J=2.6\text{ Hz, N-CH}_3)$
 $= 4.08\text{ ppm (d/q; } J=8/7\text{ Hz, O-CH}_2\text{-)}$

b) $171-d_1$ (CDCl_3):

$\delta = 1.30\text{ ppm (t; } J=7.0\text{ Hz, O-CH}_2\text{-CH}_3)$
 $= 1.90\text{ ppm (d; } J=2.8\text{ Hz, 2 H, =C-CH}_2\text{D)}$
 $= 2.37\text{ ppm (d; } J=2\text{ Hz, N-CH}_3)$

= 4.10 ppm (m; O-CH₂-)

= 5.04 ppm (m; H₂C=C-)

Die α/γ -Verhältnisse sind durch Integralvergleich der N-Methylsignale bestimmt worden. Eine Deuterium-Kopplung wird nicht beobachtet. Das ¹³C-NMR von 118-d₁ ist identisch mit 118. Eine J_{CD}-Kopplung wird nicht beobachtet, sodaß auf die Angabe der Verschiebungen hier verzichtet wird.

Deuterierung und Methylierung von 118-d₁

1.5 g (6.4 mmol) 118-d₁ in 15 ml THF

Metallierung: 3.5 h mit 7.0 mmol t-BuLi bei -78° C

Elektrophil: 1 g (8.3 mmol) Chloroform-d₁ bei -78° C

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 0.7 g 118-d₂ (46.1 %)

¹H-NMR (CCl₄):

δ = 1.31 ppm (t; J=7.0 Hz, O-CH₂-CH₃)

= 1.88 ppm (d; J=2.8 Hz, 2 H, -CH₂D)

= 1.96 ppm (d; J=2.6 Hz, 2 H, -CH₂D)

= 2.52 ppm (d; J=2.8 Hz, N-CH₃)

= 4.04 ppm (d/q; J=8/7 Hz, O-CH₂-)

Methylierung:

2.63 g (10 mmol) 118-d₁ in 15 ml THF

Metallierung: 3.5 h mit 11 mmol t-BuLi bei -78° C

Elektrophil: 1.56 g (11 mmol) Methyljodid bei -78° C,

10 min bei tiefer Temperatur und 40 min bei RT
gerührt

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 2.05 g (82 %) 158-d₁

¹H-NMR (CCl₄):

- δ = 1.01 ppm (t; J=7.5 Hz, =C-CH₂-CH₃)
- = 1.32 ppm (t; J=7.0 Hz, C-CH₂-CH₃)
- = 1.93 ppm (d; J=2.9 Hz, 2 H, =C-CH₂D)
- = 2.38 ppm (q/d; J=7.5/2.0 Hz, =C-CH₂-)
- = 2.58 ppm (d; J=2.8 Hz, N-CH₃)
- = 4.02 ppm (d/q; J=8.0/7.0 Hz, O-CH₂-)

Bemerkung: Hinweise auf eine Deuterium-Kopplung sind nicht vorhanden. Das Gleiche gilt für das ¹³C-NMR.

Es ist mit dem von E-158 nahezu identisch, sodaß sich eine Auflistung hier erübrigt.

1-Dimethylazino-2-methoxypropan-2-yl-trimethylsilylmethyl-buten (172-Z)

Eintopfreaktion:

3.53 g (15 mmol) 118 in 20 ml THF werden auf -78° C gekühlt und dann mit 16.5 mmol t-BuLi metalliert (3.5 h). Dann wird das Anion bei tiefer Temperatur mit 1.79 g (16.5 mmol) TMCS abgefangen und der Ansatz über Nacht unter Auftauen auf RT gerührt. Der Kolbeninhalt wird erneut auf -78° C abgekühlt und mit 16.5 mmol t-BuLi umgesetzt (4 h). Mit 2.34 g (16.5 mmol) CH₃I fängt man das erzeugte Anion bei -78° C ab, rührt 30 min bei tiefer Temperatur und arbeitet den Ansatz wie üblich wässrig auf.

farblose Flüssigkeit Kp = 78-80° C/0.005 torr

Ausbeute: 4.55 g (94.4 %)

$C_{14}H_{32}NO_3PSi$	ber.:	C 52.31	H 10.03	N 4.36
321.5	gef.:	C 51.76	H 9.80	N 4.26

^1H -NMR ($CDCl_3$):

- $\delta = 0.07$ ppm (s; Si- $\underline{CH_3}$)
- $= 1.03$ ppm (t; $J=7.5$ Hz, $=C-\underline{CH_2}-\underline{CH_3}$)
- $= 1.32$ ppm (t; $J=7.2$ Hz, O- $\underline{CH_2}-\underline{CH_3}$)
- $= 2.16$ ppm (d; $J=2.3$ Hz, Si- $\underline{CH_2}-C=$)
- $= 2.30$ ppm (q/d; $J=7.5/1.9$ Hz, $=C-\underline{CH_2}-\underline{CH_3}$)
- $= 2.56$ ppm (d; $J=2.2$ Hz, N- $\underline{CH_3}$)
- $= 4.08$ ppm (d/q; $J=8.5/7.2$ Hz, O- $\underline{CH_2}-$)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

- $\delta = -0.04$ ppm (s; Si- $\underline{CH_3}$)
- $= 13.1$ ppm (d; $J=1.6$ Hz, $=C-\underline{CH_2}-\underline{CH_3}$)
- $= 16.6$ ppm (d; $J=5.9$ Hz, O- $\underline{CH_2}-\underline{CH_3}$)
- $= 22.9$ ppm (d; $J=2.5$ Hz, Si- $\underline{CH_2}-$)
- $= 27.6$ ppm (d; $J=12.9$ Hz, $=C-\underline{CH_2}-\underline{CH_3}$)
- $= 44.1$ ppm (s; N- $\underline{CH_3}$)
- $= 60.4$ ppm (d; $J=5.8$ Hz, O- $\underline{CH_2}-$)
- $= 131.2$ ppm (d; $J=183.4$ Hz, $=\underline{C}-P$)
- $= 160.4$ ppm (d; $J=28.4$ Hz, $\underline{C}=C-P$)

IR (flüssig):

1589 cm^{-1} (C=C), 835 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$)

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2-trimethylsilylmethyl-buten-1 (172-E)

Ansatz: 1.99 g (8.0 mmol) 158 in 20 ml THF

Metallierung: 4 h mit 8.8 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 0.96 g (8.8 mmol) TMCS bei -78°C , über
Nacht bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig

farblose Flüssigkeit Kp = $85-86^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$

Ausbeute: 1.85 g (72.0 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

- $\delta = 0.07\text{ ppm}$ (s; Si- CH_3)
= 1.04 ppm (t; $J=7.3\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
= 1.32 ppm (t; $J=7.2\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
= 1.95 ppm (d; $J=1.9\text{ Hz}$, Si- $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$)
= 2.40 ppm (q/d; $J=7.5/1.9\text{ Hz}$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$)
= 2.53 ppm (d; $J=2.9\text{ Hz}$, N- CH_3)
= 4.08 ppm (d/q; $J=8/7\text{ Hz}$, O- CH_2-)

Bemerkung: Substanz ist verunreinigt, ein Signal bei 2.80 ppm kann der beschriebenen Verbindung nicht zugeordnet werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

- $\delta = -0.2\text{ ppm}$ (s; Si- CH_3)
= 15.3 ppm (q; $J=1.5\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
= 16.5 ppm (d; $J=6.3\text{ Hz}$, O- CH_2-CH_3)
= 22.8 ppm (d; $J=12.1\text{ Hz}$, Si- $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$)
= 27.1 ppm (d; $J=3.6\text{ Hz}$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$)
= 43.6 ppm (s; N- CH_3)

δ = 60.5 ppm (d; J=5.8 Hz, O-CH₂-)
= 131.6 ppm (d; J=179.9 Hz, =C-P)
= 159.7 ppm (d; J=39.8 Hz, C=C-P)

Abfangversuche des Anions 157-E zum Zeitpunkt der Entstehung

11 mmol t-BuLi werden in 10 ml THF bei -78° C vorgelegt.
Eine Lösung von 1.18 g (5 mmol) 118 und 1.56 g (11 mmol)
Methyliodid in 2 ml THF werden mit Hilfe einer med.
Spritze in einem Strahl zugegeben. Es findet eine hef-
tige Reaktion statt. Nach 2 h wird wässrig aufgearbeitet.
Das ¹³C-NMR des Rohprodukts besteht aus Edukt 118 und
E-158, Anzeichen für das E-Isomere sind nicht vorhanden.

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2-ethyl-3-tri-
methylsilyl-but-1-en (174)

Darstellung nach einem Eintopfverfahren

2.35 g (10 mmol) 118 in 20 ml THF

1. Metallierung: 11 mmol t-BuLi bei -78° C, 4 h

1. Elektrophil: 1.14 g (10.5 mmol) TMCS bei -78° C,

über Nacht bei RT gerührt

2. Metallierung: 11 mmol t-BuLi bei -78° C, 4 h

2. Elektrophil: 1.56 g (11 mmol) Methyliodid bei -78° C,

über Nacht bei RT gerührt

3. Metallierung: 15 ml THF zugesetzt, 5 h mit 11 mmol
t-BuLi bei -78° C gerührt

3. Elektrophil: 1.70 g (12 mmol) Methyliodid bei -78° C,

über Nacht bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 2.7 g (80.1 %) E/Z-174

farblose Flüssigkeit Kp = 81-84° C/0.008 torr

$C_{15}H_{34}NO_3$ PSi	ber.:	C 53.70	H 10.21	N 4.18
335.5	gef.:	C 53.44	H 10.15	N 4.17

^1H -NMR ($CDCl_3$): E/Z

δ = 0.04 ppm (s; Si-CH₃)

= 1.06 ppm } (t; J=7.5 Hz, =C-CH₂-CH₃, E + Z)

= 1.08 ppm }

= 1.13 ppm (d; J=7.0 Hz, Si-CH-CH₃)

= 1.34 ppm } (t; J=7.3 Hz, O-CH₂-CH₃)

= 1.35 ppm }

= 1.5 - 2.2 ppm (m, breit; =C-CH₂-)

= 2.54 ppm (d; J=2.0 Hz, N-CH₃)

= 2.57 ppm (d; J=2.3 Hz, N-CH₃)

= 2.7 - 3.1 ppm (m; Si-CH-CH₃)

= 4.08 ppm (m; O-CH₂-)

Die Signale der 3-ständigen H-Atome konnten mit Entkopplungsversuchen zugeordnet werden.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): E/Z

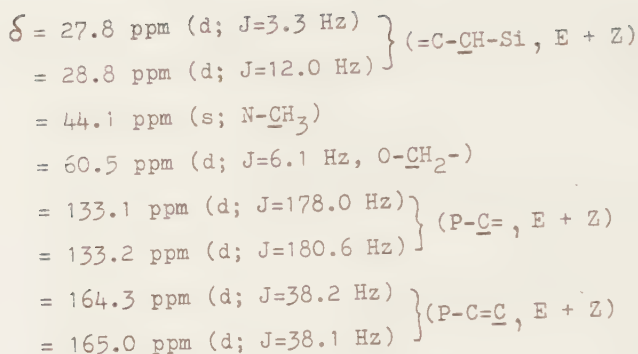
δ = -2.0 und -1.7 ppm (s; CH₃-Si)

= 13.2 ppm (d; J=1.1 Hz), 14.0 ppm (s), 14.4 ppm (d; J=2.6 Hz) und 15.1 ppm (d; J=1.8 Hz): Si-CH-CH₃ und =C-CH₂-CH₃ E + Z

= 16.6 ppm (d; J=6.0 Hz, O-CH₂-CH₃)

= 21.2 ppm (d; J=5.2 Hz) }

= 25.1 ppm (d; J=12.2 Hz) }



IR (flüssig): ν = 564, 605, 632, 660, 690, 752, 794, 841, 858, 895, 955, 990, 1030, 1053, 1080, 1100, 1166, 1249, 1285, 1370, 1393, 1450, 1470, 1590 cm^{-1}

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2-trimethylsilylmethyl-3-methyl-but-1-en (173, E + Z)

Darstellung im Eintopfverfahren

2.35 g (10 mmol) 118 in 20 ml THF

1. Metallierung: 4 h bei -78°C mit 11 mmol t-BuLi

1. Elektrophil: 1.49 g (10.5 mmol) Methyljodid bei -78°C , über Nacht bei RT gerührt

2. Metallierung: 11 mmol t-BuLi, -78°C , 4 h

2. Elektrophil: 1.19 g (11 mmol) TMCS bei -78°C , über Nacht bei RT gerührt

3. Metallierung: 15 ml THF zugesetzt, 7 h mit 15 mmol t-BuLi, -78°C

3. Elektrophil: 2.13 g (15 mmol) Methyljodid bei -78°C , über Nacht RT

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 2.25 g (67.2 %) 173-E/Z

farblose Flüssigkeit $K_p = 82-86^\circ \text{ C}/0.008 \text{ torr}$

$C_{15}H_{34}NO_3PSi$	ber.:	C 53.70	H 10.21	N 4.18
335.5	gef.:	C 53.95	H 10.20	N 4.21

^1H -NMR ($CDCl_3$): E/Z

$\delta = 0.07$ und 0.13 ppm (s; $Si-CH_3$)

$= 0.97 \text{ ppm}$ (d; $J=7.0 \text{ Hz}$)

$= 1.06 \text{ ppm}$ (d; $J=7.0 \text{ Hz}$)

$= 1.32 \text{ ppm}$ (t; $J=7.5 \text{ Hz}$, $O-CH_2-CH_3$)

$= 1.64 \text{ ppm}$ (d; $J=2.0 \text{ Hz}$)

$= 2.07 \text{ ppm}$ (d; $J=2.8 \text{ Hz}$)

$= 2.52 \text{ ppm}$ (d; $J=3.0 \text{ Hz}$)

$= 2.55 \text{ ppm}$ (d; $J=2.6 \text{ Hz}$)

$= 3.17 \text{ ppm}$ (sept; $J=7 \text{ Hz}$)

$= 3.49 \text{ ppm}$ (sept; $J \sim 7 \text{ Hz}$)

$= 4.07 \text{ ppm}$ (m; $O-CH_2-$)

Die Lage des Methinprotons der Isopropylgruppe wurde durch Entkopplungsversuche gesichert.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): E/Z

$\delta = 0.28 \text{ ppm}$ (s; $Si-CH_3$)

$= 16.6 \text{ ppm}$ (d; $J=5.9 \text{ Hz}$, $O-CH_2-CH_3$)

$= 21.1 \text{ ppm}$ (s; $-CH(CH_3)_2$)

$= 30.3 \text{ ppm}$ (d; $J=2.5 \text{ Hz}$, $Si-CH_2-$)

$= 32.4 \text{ ppm}$ (d; $J=1.7 \text{ Hz}$, $Si-CH_2-$)

- = 45.1 ppm und 44.3 ppm (2 mal s; N-CH₃)
- = 60.4 ppm (d; J=5.8 Hz, O-CH₂-)
- = 131.5 ppm (d; J=182.0 Hz, P-C=)
- = 135.1 ppm (d; J=39.6 Hz, P-C=C)
- = 134.3 ppm (d; J=37.3 Hz, P-C=C)

Die nicht aufgelösten Signale konnten im Spektrum nicht zugeordnet werden

IR (flüssig):

- = 573, 606, 634, 694, 750, ⁷⁷⁰790, 820, 855, 955, 1029,
- 1051, 1078, 1098, 1165, 1205, 1248, 1260, 1288, 1362,
- 1370, 1394, 1450, 1470, 1585 (b) cm⁻¹

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2-methyl-4-phenyl-
butadien-(1.3) (175)

2.35 g (10 mmol) in 20 ml THF

Metallierung: 3.5 h mit 11 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 1.17 g (11 mmol) Benzaldehyd bei tiefer

Temperatur zugetropft und über Nacht bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 2.55 g (74.8 %) 4-Hydroxy-Produkt (roh),

MG = 341.4

Eine destillative Reinigung ist nicht möglich. Je nach Destillationsart fallen Gemische an, die neben 175 und dem 4-Hydroxy-Vorläufer noch andere Substanzen in wechselnder Zusammensetzung enthalten. Das brauchbarste Ergebnis lieferte ein Ansatz, der unter Zusatz von 5 ml Hexämethyldiethylphosphorsäuretriäthylamid durchgeführt wurde.

Durch Destillation wurden 1.3 g eines Substanzgemisches aus 175 und 118 erhalten (10 mmol Ansatz). Aus dem NMR läßt sich die Ausbeute an 175 zu 36 % bestimmen.

^1H -NMR der 4-Hydroxy-Verbindung (CCl_4); Rohspektrum:

- $\delta = 1.33$ ppm (t; $J=7$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
= 1.88 ppm (d; $J=3$ Hz, $=\text{C}-\text{CH}_3$)
= 2.45 ppm (d; $J=2.5$ Hz, $\text{N}-\text{CH}_3$)
= 2.62 ppm (d; $J=7$ Hz, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}$)
= 3.85 ppm (m; $\text{O}-\text{CH}_2-$)
= 4.72 ppm (t; $J=7$ Hz, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)
= 5.0 ppm (breit; OH)
= 7.0 - 7.3 ppm (C_6H_5)

Durch mehrmalige Destillation wurde reines 175 erhalten.
 farblose Flüssigkeit $K_p = 135^{\circ} \text{ C}/0.005 \text{ torr}$

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{P}$	ber.:	C 63.14	H 8.10	N 4.33
323.4	gef.:	C 62.74	H 8.17	N 4.11

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 1.33 \text{ ppm}$ (t; $J=7.0 \text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)
 $= 2.22 \text{ ppm}$ (d; $J=2.8 \text{ Hz}$, $=\text{C-CH}_3$)
 $= 2.66 \text{ ppm}$ (d; $J=2.8 \text{ Hz}$, N-CH_3)
 $= 4.08 \text{ ppm}$ (d/q; $J=8/7 \text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-}$)
 $= 6.79 \text{ ppm}$ (d/d; $J=8.3/2.0 \text{ Hz}$, P-C=C-CH= ?)
 $= 7.1 - 7.6 \text{ ppm}$ (m; C_6H_5)
 $= 7.70 \text{ ppm}$ (d/d; $J=8.5/(3.0+2.5) \text{ Hz}$, Ph-CH=)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 14.9 \text{ ppm}$ (s; $=\text{C-CH}_3$)
 $= 16.5 \text{ ppm}$ (d; $J=6.1 \text{ Hz}$; $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)
 $= 44.1 \text{ ppm}$ (s; N-CH_3)
 $= 61.0 \text{ ppm}$ (d; $J=5.5 \text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-}$)
 $= 127.0, 128.1 \text{ und } 128.7 \text{ ppm}$ (aromat. $\underline{\text{C}} 2 - \underline{\text{C}} 6$)
 $= 132.1 \text{ ppm}$ (aromat. $\text{C } 1$)
 $= 137.6 \text{ ppm}$ (d; $J=2.2 \text{ Hz}$, Ph-CH=)
 $= 138.8 \text{ ppm}$ (d; $J=181.5 \text{ Hz}$, P-C=)
 $= 145.5 \text{ ppm}$ (d; $J=37.3 \text{ Hz}$, P-C=C)

Das Signal für C 3 ist nicht eindeutig. Vielleicht
 125.9 ppm (d; $J=15.2 \text{ Hz}$)

IR (flüssig):

$\nu = 528, 550, 595, 672, 693, 750, 790, 879, 955, 1025,$

ν = 1047, 1084, 1161, 1205, 1238, 1305, 1364, 1388, 1445,
1475, 1490, 1788 cm^{-1}

'-Dimethylamino--'-diethylphosphonate-2-methyl-4-hydro-
xy-but-1-en (176)

Ansatz: 3.53 g (15 mmol) 118 in 20 ml THF

Metallierung: 3.5 h mit 16.5 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: bei -78°C wurde ein vierfacher Überschuß
an CH_2O (1.8 g, 60 mmol) bei -78°C einkondensiert.
Ein Großteil des gasförmigen Formaldehyds polymeri-
sierte im Reaktionskolben

Aufarbeitung: 2 h bei RT nachgerührt, dann wässrig auf-
gearbeitet

Bemerkung: Man erhält ein Gemisch von Produkt und re-
protoniertem (α/β)-Anion. Die niedrig siedende Fraktion
(Edukt, 0.4 g) wurde verworfen. Die hochsiedende Frak-
tion enthält zu 81 % Produkt und zu 19 % Edukt. Durch
erneute Destillation konnte das Produkt analysenrein
erhalten werden.

farblose Flüssigkeit $K_p = 96-100^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$

Ausbeute: 27 % (spektroskopisch)

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{NO}_4\text{P}$	ber.:	C 49.80	H 9.12	N 5.28
265.3	gef.:	C 49.48	H 9.28	N 5.30

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 1.35\text{ ppm}$ (t; $J=7.0\text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_3}$)

$= 2.03\text{ ppm}$ (t; $J=5.4\text{ Hz}$, $\text{N-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_3}$)

$= 2.60\text{ ppm}$ (d; $J=2.6\text{ Hz}$, $\text{N-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_3}$)

$\delta = 2.7 - 2.9$ ppm (m, verdeckt; $=C-\underline{CH_2}-$)
= 3.72 ppm (t; $J=6.7$ Hz, $-\underline{CH_2}-OH$)
= 4.12 ppm (m; $-O-\underline{CH_2}-$)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

$\delta = 16.4$ ppm (d; $J=6.1$ Hz, $O-\underline{CH_2}-\underline{CH_3}$)
= 19.7 ppm (d; $J=3.6$ Hz, $=C-\underline{CH_3}$)
= 38.4 ppm (d; $J=12.3$ Hz, $=C-\underline{CH_2}-$)
= 43.7 ppm (s; $N-\underline{CH_3}$)
= 60.4 ppm (d; $J=2.3$ Hz, $-\underline{CH_2}-OH$)
= 60.8 ppm (d; $J=5.9$ Hz, $O-\underline{CH_2}-$)
= 136.3 ppm (d; $J=176.6$ Hz, $P-\underline{C}=\underline{C}$)
= 152.1 ppm (d; $J=36.6$ Hz, $P-C=\underline{C}$)

IR (flüssig):

$\nu = 538, 563, 622, 667, 750, 791, 955$ (b), 1040 (b),
 $1095, 1163, 1223, 1290, 1365, 1390, 1445, 1475,$
 $1610, 3400$ cm^{-1}

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-2-methyl-5-hydro-
xy-5-methyl-hex-1-en (177)

2.35 g (10 mmol) 118 in 15 ml THF

Metallierung: 3.5 h mit 11 mmol t-BuLi bei $-78^{\circ}C$

Elektrophil: 0.79 g (11 mmol) Isobutenoxid bei tiefer

Temperatur zutropfen, über Nacht rühren

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 0.8 g (26.0 %)

farblose Flüssigkeit $K_p = 120^{\circ}C$ (Ofentemp.)/0.005 torr

$C_{14}H_{30}NO_4P$

ber.: C 54.71

H 9.84

N 4.56

$EO_7.4$

gef.: C 54.25

H 9.67

N 4.53

^1H -NMR ($CDCl_3$):

- δ = 1.24 ppm (s; $-C(\underline{CH}_3)_2$)
- = 1.36 ppm (t; $J=7.1$ Hz, $O-CH_2-\underline{CH}_3$)
- = 1.62 ppm (m; 2 H, $=C-CH_2-\underline{CH}_2-$)
- = 1.90 ppm (d; $J=2.9$ Hz, $=C-\underline{CH}_3$)
- = 2.4-2.7 ppm (m; verdeckt, 2 H, $=C-\underline{CH}_2-$)
- = 2.55 ppm (d; $J=2.6$ Hz, $N-\underline{CH}_2$)
- = 3.83 ppm (breit, 1 H, $-OH$)
- = 4.09 ppm (d/q; $J=8/7$ Hz, $-O-\underline{CH}_2-$)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

- δ = 16.5 ppm (d; $J=6.0$ Hz, $O-CH_2-\underline{CH}_3$)
- = 19.4 ppm (d; $J=14.1$ Hz, $=C-\underline{CH}_3$)
- = 29.4 ppm (s; $C(\underline{CH}_3)_2$)
- = 42.2 ppm (s; $=C-\underline{CH}_2-$)
- = 43.1 ppm (s; $-N-\underline{CH}_3$)
- = 61.1 ppm (d; $J=6.0$ Hz, $O-\underline{CH}_2-\underline{CH}_3$)
- = 70.1 ppm (s; $-\underline{C}-OH$)
- = 134.5 ppm (d; $J=185.7$ Hz, $P-\underline{C}=\underline{C}$)
- = 155.4 ppm (d; $J=40.0$ Hz, $P-\underline{C}=\underline{C}$)

Das Signal für $=C-\underline{CH}_2-\underline{CH}_2-$ ist verdeckt: im Off-Resonanz-Spektrum

tritt bei 29.4 ppm ein Triplet auf

IR (flüssig):

- ν = 580, 645, 663, 750, 797, 880, 912, 960, 1030, 1058,
- 1088, 1140, 1165, 1228, 1295, 1370, 1380, 1395, 1450,
- 1475, 1613, 3420 cm^{-1}

Kationenaustausch am Anion 157

MgBr 350)

a) Ph-CHO

10 mmol Standardansatz; nach 3.5 h Metallierungsdauer bei -78°C 20 mmol MgBr_2 , gelöst in 15 ml Ether, zugesetzt. Es fällt ein Niederschlag, der sich beim Aufwärmen auf RT wieder löst. Nach 30minütigem Rühren bei RT werden 1.2 g (11.3 mmol) Benzaldehyd zugetropft, über Nacht bei RT gerührt, 1 h rückflußgekocht und schließlich 1.5 g (10.6 mmol) Methyliodid zugesetzt.

Aufarbeitung: wässrig

Destillation (0.005 torr): 1. Fraktion, $50-60^{\circ}\text{C}$, 0.7 g,

hpts. 118 und 171

2. Fraktion, T 100°C , z.T. 175

b) Methyliodid

Einem 10 mmol-Standardansatz von 157 werden 15 mmol MgBr_2 in 10 ml Ether bei tiefer Temperatur zugesetzt. Nach 30 min Rühren bei RT werden 1.56 g (11 mmol) Methyliodid zugetropft. Nach 4 h wird wässrig aufgearbeitet.

Destillation: $K_p = 78^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$

Ausbeute: 1.3 g (72.3 %) 158

ZnCl_2

a) Ph-CHO

Ph-CHO (10 mmol) und ZnCl_2 (10 mmol) werden bei -78°C eine Lösung

von 1.5 g (11 mmol) ZnCl_2 in 30 ml THF zugetropft. Dann rührt man 30 min bei tiefer Temperatur und 20 min bei RT. 1.2 g (11.3 mmol) Benzaldehyd werden bei RT zugesetzt, das Ganze 2.5 h gerührt und anschließend 2 h rückflußgekocht und über Nacht stehengelassen.

Aufarbeitung: wässrig, unter Verwendung von ca. 10 ml konz. Ammoniaklösung

Destillation: Vorlauf (1.2 g) enthält vorwiegend Re-protonierungsprodukte

Hauptfraktion vom $K_p = 135^\circ \text{C}/0.005 \text{ torr}$ enthält 175

Ausbeute: 0.8 g (24 %) 175 (leicht verunreinigt)

b) Methyljodid

Einem 10 mmol-Standardansatz von 157 in 20 ml THF werden 1.5 g (11 mmol) ZnCl_2 in 30 ml THF bei -78°C zugetropft. Man läßt auf RT aufwärmen und rührt noch 45 min. Dann werden 1.6 g (11.3 mmol) Methyljodid zugesetzt und über Nacht gerührt.

Aufarbeitung: wässrig, unter Verwendung von 10 ml konz. Ammoniaklösung

Ausbeute: 1.75 g (70.3 %) 158

1-Dimethylamino-1-dimethylphosphonato-2-methyl-but-1-en (178)

Ansatz: 1.5 g (7.3 mmol) 143 in 15 ml THF

Metallierung: 4 h mit 8.0 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 1.14 g (8.0 mmol) CH_3I bei -78°C , über

Nacht bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 1.45 g (89.8 %) 178

farblose Flüssigkeit $K_p = 60-63^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{P}$	ber.: C 48.86	H 9.11	N 6.33
221.2	gef.: C 48.62	H 9.17	N 6.29

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

- $\delta = 1.04\text{ ppm (t; } J=7.5\text{ Hz, } =\text{C-CH}_2\text{-CH}_3)$
- $= 2.00\text{ ppm (d; } J=3.1\text{ Hz, } =\text{C-CH}_3)$
- $= 2.39\text{ ppm (q/d; } J=7.5/2.0\text{ Hz, } =\text{C-CH}_2\text{-)}$
- $= 2.60\text{ ppm (d; } J=2.8\text{ Hz, } \text{N-CH}_3)$
- $= 3.78\text{ ppm (d; } J=11.1\text{ Hz, } \text{O-CH}_3)$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

- $\delta = 12.5\text{ ppm (d; } J=2.1\text{ Hz, } =\text{C-CH}_2\text{-CH}_3)$
- $= 18.1\text{ ppm (d; } J=2.9\text{ Hz, } =\text{C-CH}_3)$
- $= 27.9\text{ ppm (d; } J=12.2\text{ Hz, } =\text{C-CH}_2\text{-)}$
- $= 43.8\text{ ppm (s; } \text{N-CH}_3)$
- $= 51.3\text{ ppm (d; } J=5.6\text{ Hz, } \text{O-CH}_3)$
- $= 134.1\text{ ppm (d; } J=177.7\text{ Hz, } =\text{C-P)}$
- $= 156.9\text{ ppm (d; } J=36.2\text{ Hz, } \text{C=C-P)}$

IR (flüssig):

$\nu = 397, 484, 547, 622, 671, 768, 820, 846, 903, 1024,$

1045, 1068, 1076, 1118, 1153, 1185, 1206, 1224,
1249, 1292, 1375, 1384, 1453, 1465, 1616 cm^{-1}

1-Diisopropylamino-1-diethylphosphonato-2-methyl-
but-1-en (179), E + Z

Ansatz: 2.4 g (8.2 mmol) 146 in 10 ml THF

Metallierung: 3 h mit 9 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 1.28 g (9 mmol) CH_3I bei -78°C zugeben,
bei RT noch 30 min gerührt

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 1.8 g (72.0 %)

Bemerkung: Es fällt ein E/Z-Gemisch im Verhältnis 1:1
an (aus den $=\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$ -Signalen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch
grob bestimmt).

farblose Flüssigkeit $\text{Kp} = 85^{\circ}\text{C} / 0.005 \text{ torr}$

$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{P}$	ber.:	C 58.99	H 10.56	N 4.59
305.4	gef.:	C 58.51	H 10.55	N 4.52

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): E/Z-Gemisch

$\delta = 1.00 \text{ ppm}$ (d; $J=6.0 \text{ Hz}$, $\text{N}-\text{CH}-\underline{\text{CH}_3}$)
 $= 1.10 \text{ ppm}$ (d; $J=6.0 \text{ Hz}$, $\text{N}-\text{CH}-\underline{\text{CH}_3}$)
 $= 1.35 \text{ ppm}$ (t; $J=7.0 \text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}$)
 $= 1.94 \text{ ppm}$ (d; $J=3.9 \text{ Hz}$, $=\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$, Z-Isomer ?)
 $= 1.97 \text{ ppm}$ (d; $J=3.2 \text{ Hz}$, $=\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$, E-Isomer ?)
 $= 2.47 \text{ ppm}$ (q/d; $J=7.5/2.0 \text{ Hz}$, $=\text{C}-\underline{\text{CH}_2}-$, E-Isomer ?)
 $= 2.56 \text{ ppm}$ (q/d; $J=7.5/2.5 \text{ Hz}$, $=\text{C}-\underline{\text{CH}_2}-$, Z-Isomer ?)
 $= 3.2 - 3.7 \text{ ppm}$ (m; $\text{N}-\underline{\text{CH}_3}$)
 $= 4.11 \text{ ppm}$ (d/q; $J=8/7 \text{ Hz}$, $\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-$)

Das Signal für $=C-CH_2-\underline{CH}_3$ liegt verdeckt im Bereich von 0.9 - 1.2 ppm.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): E/Z-Gemisch

- δ = 11.5 ppm (s; $=C-CH_2-\underline{CH}_3$, Z-Isomer ?)
= 12.7 ppm (s; $=C-CH_2-\underline{CH}_3$, E-Isomer ?)
= 16.4 ppm (d; $J=6.1$ Hz, $O-\underline{CH}_2-\underline{CH}_3$)
= 17.7 ppm (d; $J=3.6$ Hz, $=C-\underline{CH}_3$, E-Isomer)
= 20.3 ppm (d; $J=11.4$ Hz, $=C-\underline{CH}_3$, Z-Isomer)
= 21.9 ppm, 22.1 ppm, 22.6 ppm (mal 2 s, $N-\underline{CH}-\underline{CH}_3$,
zum Teil überlagert)
= 27.7 ppm (d; $J=3.7$ Hz, $=C-\underline{CH}_2-$, Z-Isomer)
= 28.2 ppm (d; $J=11.4$ Hz, $=C-\underline{CH}_2-$, E-Isomer)
= 49.2 ppm (s; $N-\underline{CH}$)
= 60.6 ppm (d; $J=7.3$ Hz, $O-\underline{CH}_2-$)
= 130.7 ppm (d; $J=185.0$ Hz, $=\underline{C}-P$)
= 130.8 ppm (d; $J=181.9$ Hz, $=\underline{C}-P$)
= 157.8 ppm (d; $J=39.8$ Hz, $\underline{C}=C-P$)
= 159.1 ppm (d; $J=42.6$ Hz, $\underline{C}=C-P$)

1-Diisopropylamino-1-diethylphosphono-2-methyl-2-hydroxy-4-phenyl-but-1-en (180), (E + Z)

Ansatz: 2.91 g (10 mmol) 146 in 15 ml THF

Metallierung: 3 h mit 11 mmol t-BuLi bei $-78^\circ C$

Elektrophil: 1.16 g Benzaldehyd bei $-78^\circ C$, über Nacht
bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig, um die Abspaltung von Wasser zu
verhindern, wurde das Rohprodukt einer Kugelrohr-
destillation unterworfen

Ausbeute: 2.0 g (50.4 %)

farblose Flüssigkeit Ofentemperatur 170° C/0.005 torr

Bemerkung: Es fällt ein E/Z-Gemisch von 65/35 an (aus den Signalen von $=C-\underline{CH}_3$ ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt).

$C_{21}H_{36}NO_4P$

ber.: C 63.46 H 9.13 N 3.52

$C_{21}H_{36}$

gef.: C 63.44 H 9.13 N 3.53

^1H -NMR ($CDCl_3$): E/Z-Gemisch

δ = 0.89 ppm (d; $J=7.3$ Hz, $N-CH-\underline{CH}_3$)
 = 1.00 ppm (d; $J=7.3$ Hz, $N-CH-\underline{CH}_3$)
 = 1.10 ppm (d; $J=7.2$ Hz, $N-CH-\underline{CH}_3$)
 = 1.13 ppm (d; $J=7.5$ Hz, $N-CH-\underline{CH}_3$)
 = 1.25 ppm (t; $J=7.2$ Hz, $O-CH_2-\underline{CH}_3$)
 = 1.28 ppm (t; $J=7.6$ Hz, $O-CH_2-\underline{CH}_3$)
 = 2.03 ppm (d; $J=3.9$ Hz, $=C-\underline{CH}_3$, Z-Isomer)
 = 2.15 ppm (d; $J=2.7$ Hz, $=C-\underline{CH}_3$, E-Isomer)
 = 2.3 - 3.7 ppm (mehrere m; 4 H, $=C-\underline{CH}_2-$ und $N-\underline{CH}$)
 = 4.03 ppm (m, breit; $O-\underline{CH}_2-$)
 = 4.7 - 5.0 ppm (m; 1 H, $Ph-\underline{CH}-OH$)
 = 7.1 - 7.6 ppm (m; 5 H, C_6H_5)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): E/Z-Gemisch

δ = 16.4 ppm (d; $J=6.1$ Hz, $O-CH_2-\underline{CH}_3$)
 = 19.0 ppm (d; $J=4.0$ Hz, $=C-\underline{CH}_3$, E-Isomer)
 = 21.4 ppm, 21.9 ppm, 22.4 ppm, 22.6 ppm, 22.7 ppm
 (Signale im $N-\underline{CH}$ -Bereich, können das $=C-\underline{CH}_2-$ -Signal des Z-Isomeren verdecken)
 = 45.3 ppm (d; $J=12.0$ Hz, $=C-\underline{CH}_2-$, E-Isomer)

$$\begin{aligned}
 \delta &= 49.7 \text{ ppm (s; N-}\underline{\text{CH}}\text{-)} \} \text{ E + Z} \\
 &= 50.1 \text{ ppm (s; N-}\underline{\text{CH}}\text{-)} \} \\
 &= 60.9 \text{ ppm (d; J=7.3 Hz, O-}\underline{\text{CH}}_2\text{-)} \\
 &= 71.7 \text{ ppm (s; Ph-}\underline{\text{C}}\text{-OH, Z-Isomer)} \\
 &= 72.1 \text{ ppm (s; Ph-}\underline{\text{C}}\text{-OH, E-Isomer)} \\
 &= 125.5 \text{ ppm, 125.9 ppm, 126.8 ppm, 127.1 ppm, 128.3} \\
 &\quad \text{ppm (aromat. } \underline{\text{C}} \text{ des E- und Z-Isomeren)} \\
 &= 134.0 \text{ ppm (d; J=181.2 Hz, =}\underline{\text{C}}\text{-P, E-Isomer)} \\
 &= 146.0 \text{ ppm (s; aromat. C 1, E-Isomer)} \\
 &= 146.5 \text{ ppm (s; aromat. C 1, Z-Isomer)} \\
 &= 154.1 \text{ ppm (d; J=40.9 Hz, } \underline{\text{C}}\text{=C-P, E-Isomer)} \\
 &= 155.8 \text{ ppm (d; J=44.6 Hz, } \underline{\text{C}}\text{=C-P, Z-Isomer)}
 \end{aligned}$$

Bemerkung: Die Signale des E-Isomeren zeigen im Vergleich zum Z-Isomeren eine deutlich höhere Intensität. Das ^{13}C -Spektrum untermauert so die ^1H -NMR-spektroskopisch getroffene E/Z-Zuordnung.

IR (flüssig):

$$\begin{aligned}
 \nu &= 538, 565, 618, 648, 670, 702, 758, 790, 834, 885, \\
 &960, 1030, 1054, 1098, 1142, 1166, 1184, 1228, \\
 &1330, 1368, \underset{1386}{\uparrow} 1457, 1472, 1497, 1606, 3368 \text{ (b) cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

1-Ethoxy-1-diethylphosphonato-prop-1-en (181)

Analog einer russischen Vorschrift³³⁶⁾ gibt man zu 11 g (79.4 mmol) Diethylphosphit und 6.72 g (80 mmol) Propinylethylether einige Tropfen einer gesättigten Natriumethanolat/Ethanol-Lösung und erhitzt den Ansatz für 2 h auf 110° C. Die Aufarbeitung erfolgt destillativ.

Ausbeute: 2.2 g (12.4 %), nur Z-Isomer

farblose Flüssigkeit Kp = 74° C/0.4 torr

$C_9H_{19}O_4P$	ber.:	C 48.65	H 8.62
222.2	gef.:	C 48.22	H 8.70

^1H -NMR (CCl_4):

δ = 1.29 ppm (t; J=7.5 Hz, =C-O-CH₂-CH₃)
 = 1.33 ppm (t; J=7.4 Hz, P-O-CH₂-CH₃)
 = 1.94 ppm (d/d; J=7.6/3.2 Hz, =C-CH₃)
 = 3.75 ppm (q; J=7.5 Hz, C-O-CH₂-)
 = 4.08 ppm (d/q; J=8.0/7.1 Hz, P-O-CH₂-)
 = 5.50 ppm (d/q; J=40.0/7.5 Hz, =CH-)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

δ = 12.0 ppm (d; J=3.2 Hz, =C-CH₃)
 = 14.6 ppm (s; C-O-CH₂-CH₃)
 = 16.3 ppm (d; J=6.1 Hz, P-O-CH₂-CH₃)
 = 62.3 ppm (d; J=5.5 Hz, P-O-CH₂-)
 = 64.2 ppm (d; J=8.1 Hz, C-O-CH₂-)
 = 113.8 ppm (d; J=28.0 Hz, P-C=C)
 = 147.1 ppm (d; J=220.6 Hz, P-C=)

IR (flüssig):

ν = 589, 698, 767, 794, 813, 845, 883, 968, 1040 (b),
1105, 1118, 1166, 1190, 1258, 1370, 1393, 1446,
1481, 1632, 1738 (?) cm^{-1}

Umsetzung des Anions von 181 mit Methyljodid:

1-Ethoxy-1-diethylphosphonato-but-1-en (182) und

3-Ethoxy-3-diethylphosphonato-but-1-en (183)

1.42 g (6.39 mmol) 181 in 10 ml THF

Metallierung: 5.5 h mit 7.04 mmol LDA bei 0° C

Elektrophil: 1.0 g (7.04 mmol) Methyljodid bei 0° C,

über Nacht bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 1.0 g (66.3 %) Isomerengemisch: 40 % 183

und 60 % 182 (^1H -NMR-spektroskopisch)

farblose Flüssigkeit $K_p = 63-67^\circ \text{C}/0.005 \text{ torr}$

Eine gaschromatographische Auftrennung gelang. Danach

ist das Isomerenverhältnis: 44 % 183 und 56 % 182.

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$

ber.: C 50.84 H 8.96

236.3

gef.: C 50.97 H 9.12

182 (gaschromatographisch abgetrennt):

^1H -NMR (CDCl_3):

$\delta = 1.04 \text{ ppm}$ (t; $J=7.0 \text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

$= 1.28 \text{ ppm}$ (t; $J=7.0 \text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

$= 1.37 \text{ ppm}$ (t; $J=7.5 \text{ Hz}$, $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

$= 2.25 \text{ ppm}$ (m; 2 H, $=\text{C}-\text{CH}_2-$)

$$\begin{aligned}\delta &= 3.94 \text{ ppm (q/d; } J=7.0/1 \text{ Hz, O-CH}_2\text{-)} \\ &= 4.15 \text{ ppm (d/q; } J=8/7 \text{ Hz, P-O-CH}_2\text{-)} \\ &= 6.03 \text{ ppm (d/t; } J=10.5/7.5 \text{ Hz, =CH-)}\end{aligned}$$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃):

$$\begin{aligned}\delta &= 13.4 \text{ ppm (s; =C-CH}_2\text{-CH}_3\text{)} \\ &= 15.5 \text{ ppm (s; O-CH}_2\text{-CH}_3\text{)} \\ &= 16.3 \text{ ppm (d; } J=6.1 \text{ Hz, P-O-CH}_2\text{-CH}_3\text{)} \\ &= 19.1 \text{ ppm (d; } J=13.3 \text{ Hz, =C-CH}_2\text{-)} \\ &= 62.0 \text{ ppm (d; } J=5.9 \text{ Hz, P-O-CH}_2\text{-)} \\ &= 68.3 \text{ ppm (d; } J=2.0 \text{ Hz, O-CH}_2\text{-)} \\ &= 134.8 \text{ ppm (d; } J=32.8 \text{ Hz, P-C=C)} \\ &= 144.7 \text{ ppm (d; } J=213.6 \text{ Hz, P-C=)}\end{aligned}$$

IR (flüssig):

$$\begin{aligned}\nu &= 512, 579, 632, 765, 794, 960, 1060, 1170, 1203, 1255, \\ &1292, 1335, 1370, 1395, 1448, 1462, 1473, 1642 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

183 (gaschromatographisch abgetrennt):

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃):

$$\begin{aligned}\delta &= 1.21 \text{ ppm (t; } J=7.0 \text{ Hz, O-CH}_2\text{-CH}_3\text{)} \\ &= 1.34 \text{ ppm (t; } J=7,5 \text{ Hz, P-O-CH}_2\text{-CH}_3\text{)} \\ &= 1.55 \text{ ppm (d; } J=18.8 \text{ Hz, P-C-CH}_3\text{)} \\ &= 3.57 \text{ ppm (q/d; } J=7/1.9 \text{ Hz, O-CH}_2\text{-)} \\ &= 4.12 \text{ ppm (m; 4 H, P-O-CH}_2\text{-)} \\ &= 5.2 - 5.6 \text{ ppm (m; 2 H, -C=CH}_2\text{)} \\ &= 5.8 - 6.2 \text{ ppm (m; 1 H, -CH=CH}_2\text{)}\end{aligned}$$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃):

$$\delta = 15.8 \text{ ppm (s; O-CH}_2\text{-CH}_3\text{)}$$

δ = 16.4 ppm (d; $J=5.0$ Hz, P-O-CH₂-CH₃)
= 18.2 ppm (s; P-C-CH₃)
= 58.6 ppm (d; $J=10.8$ Hz, C-O-CH₂-)
= 62.7, 62.9, 63.0 und 63.2 ppm (2 d; nicht eindeutig zuzuordnen)
= 77.8 ppm (d; $J=168.8$ Hz, P-C)
= 117.6 ppm (d; $J=10.6$ Hz, -CH=CH₂)
= 136.9 ppm (d; $J=2.5$ Hz, -CH=CH₂)

IR (flüssig):

ν = 515, 565, 638, 752, 790, 840, 960, 1040 (b), 1096,
1117, 1163, 1195, 1250, 1294, 1368, 1392, 1411,
1445, 1480, 1635, 3090 cm⁻¹

Umsetzung des Anions von 181 mit Benzaldehyd

Das Anion wurde parallel zum darüberstehenden Ansatz (6.39 mmol) erzeugt und mit 0.75 g (7.03 mmol) Benzaldehyd bei 0° C umgesetzt. Es wird über Nacht bei RT gerührt und anschließend wässrig aufgearbeitet. Die Trennung des aus mehreren Komponenten bestehenden Rohprodukts gelingt durch Kugelrohrdestillation nur grob. Erhaltene Fraktionen (0.005 torr): a) ~80° C, 0.35 g
b) 160-180° C, 0.3 g
c) 160-180° C, 0.5 g

Fraktion a) enthält neben anderen Produkten in der Hauptsache 185 (1-Phenyl-2-Ethoxy-butadien-(1.3)). Der Versuch einer gaschromatographischen Abtrennung führte nur zu Anreicherung, M⁺ der Fraktion: 174.

$C_{12}H_{14}O$	ber.: C 82.67	H 8.09
174.3	gef.: C 81.35	H 8.03

Fraktion c) besteht in der Hauptsache aus 184 (1-Ethoxy-1-diethylphosphonato-4-hydroxy-4-phenyl-but-1-en), erkennbar an den ^1H -NMR-Signalen bei 2.55 ppm (d/d/d; $J \sim 7/7/3$ Hz, $-CH-CH_2-CH=$) und 6.02 ppm (d/t; $J \sim 10/7$ Hz, $-CH_2-CH=C-P$).

IR: -OH-Bande bei 3390 cm^{-1} .

$C_{16}H_{25}O_5P$	ber.: C 58.53	H 7.67
328.4	gef.: C 59.19	H 7.27

Trimethylessigsäure-(1'-diethylphosphonato-propen-1-yl)-ester (186)

11.64 g (60 mmol) Propionyldiethylphosphonat werden zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 66 mmol LDA (7.2 g Diisopropylamin, 66 mmol n-BuLi) in 60 ml THF getropft (30 min). Nach 3 h 45 min Metallierungszeit fängt man das Enolat mit 7.23 g (60 mmol) Pivaloylchlorid ab, läßt über Nacht rühren und auf RT auftauen. Die Aufarbeitung geschieht wässrig.

Ausbeute: 11.4 g (68.3 %)

farblose Flüssigkeit $K_p = 68-70^\circ\text{C}/0.005\text{ torr}$

$C_{12}H_{23}O_5P$	ber.: C 51.79	H 8.33
278.3	gef.: C 51.97	H 8.53

^1H -NMR ($CDCl_3$):

$\delta = 1.30\text{ ppm}$ (t; $J=7.3\text{ Hz}$, $O-CH_2-CH_3$)

$\delta = 1.33 \text{ ppm (s; } -\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)$
 $= 1.65 \text{ ppm (d/d; } J=7.5/3.0 \text{ Hz, } =\text{C}-\underline{\text{CH}}_3)$
 $= 4.11 \text{ ppm (m; } \text{O}-\underline{\text{CH}}_2-)$
 $= 6.55 \text{ ppm (d/q; } J=10.8/7.5 \text{ Hz, } =\underline{\text{CH}}-)$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 11.6 \text{ ppm (d; } J=12.4 \text{ Hz, } =\text{C}-\underline{\text{CH}}_3)$
 $= 16.3 \text{ ppm (d; } J=6.6 \text{ Hz, } \text{O}-\underline{\text{CH}}_2-\underline{\text{CH}}_3)$
 $= 27.1 \text{ ppm (s; } -\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)$
 $= 39.1 \text{ ppm (s; } -\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)$
 $= 62.3 \text{ ppm (d; } J=4.8 \text{ Hz, } \text{O}-\underline{\text{CH}}_2-)$
 $= 133.2 \text{ ppm (d; } J=27.1 \text{ Hz, } \text{P}-\text{C}=\underline{\text{C}})$
 $= 139.6 \text{ ppm (d; } J=228.5 \text{ Hz, } \text{P}-\underline{\text{C}}=)$
 $= 174.8 \text{ ppm (s; } \underline{\text{C}}=\text{O})$

IR (flüssig):

$\nu = 547, 574, 608, 758, 790, 844, 965, 1035 \text{ (b), } 1115 \text{ (b),}$
 $1205, 1265, 1368, 1394, 1442, 1460, 1480, 1659,$
 1755 cm^{-1}

Trimethylelessigsäure-(3-diethylphosphonato-prop-1-en-3-yl)-ester (187)

10 g (51.8 mmol) 3-Diethylphosphonato-prop-1-en-3-ol
 werden mit 6.27 g (52 mmol) Pivaloylchlorid versetzt
 und das Gemisch 6 h auf 100°C erhitzt. Es wird des-
 tillativ aufgearbeitet.

Ausbeute: 5.8 g (40.2 %)

farblose Flüssigkeit $K_p = 74-78^\circ \text{C}/0.005 \text{ torr}$

$C_{12}H_{23}O_5P$	ber.: C 51.79	H 8.33
278.3	gef.: C 51.71	H 8.36

^1H -NMR (CCl_4):

δ = 1.27 ppm (s; $-C(\underline{CH}_3)_3$)
 = 1.31 und 1.33 ppm (t; $J=7.0$ Hz, $O-CH_2-\underline{CH}_3$)
 = 4.08 ppm (m; $O-\underline{CH}_2-$)
 = 5.1 - 6.1 ppm (m; $\underline{H}_2C=C\dot{H}-\underline{CH}-O$)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

δ = 16.5 ppm (d; $J=5.2$ Hz, $O-CH_2-\underline{CH}_3$)
 = 27.1 ppm (s; $-C(\underline{CH}_3)_3$)
 = 39.0 ppm (s; $-\underline{C}(\underline{CH}_3)_3$)
 = 63.0 ppm (d; $J=6.3$ Hz, $O-\underline{CH}_2-$)
 = 63.2 ppm (d; $J=6.5$ Hz, $O-\underline{CH}_2-$)
 = 68.9 ppm (d; $J=168.0$ Hz, $P-\underline{C}$)
 = 118.4 ppm (d; $J=11.6$ Hz, $-C=\underline{CH}_2$)
 = 129.8 ppm (d; $J=4.1$ Hz, $P-C-\underline{C}=\underline{C}$)
 = 176.4 ppm (s; $\underline{C}=\underline{O}$)

IR (flüssig):

ν = 520, 588, 656, 746, 767, 795, 850, 898, 974, 1030,
 1055, 1100, 1145, 1270, 1373, 1400, 1449, 1456,
 1485, 1644, 1746, 3105 cm^{-1}

Umsetzung des Anions von 187 mit Methyljodid:

Trimethylelessigsäure-(1-diethylphosphonato-but-1-en-1-yl)-ester (188) und Trimethylelessigsäure-(1-diethylphosphonato-but-1-en-3-yl)-ester (189)

a) LDA als Base

2.4 g (8.6 mmol) 187 werden zu einer vorgelegten Lösung

von LDA (9.5 mmol) in 15 ml THF bei -78° C getropft.
Nach 4.5 h Metallierungsdauer setzt man 1.35 g (9.5 mmol) Methyliodid zu, rührt über Nacht und läßt auf-tauen. Aufarbeitung: wässrig, destillativ.

Ausbeute: 0.9 g (35.8 %) Isomergemisch (188/189)

= 6/4, NMR-spektroskopisch bestimmt)

farblose Flüssigkeit Kp = $70-75^{\circ}$ C/0.005 torr

Das Produktgemisch läßt sich gaschromatographisch auf-trennen, wobei 189 nur angereichert wird.

188:

$C_{13}H_{25}O_5P$	ber.:	C 53.42	H 8.62
292.3	gef.:	C 53.66	H 8.68

^1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 1.05 ppm (t; $J=7.5$ Hz, $=C-CH_2-\underline{CH_3}$)
 = 1.30 ppm (s; $-C(\underline{CH_3})_3$)
 = 1.32 ppm (t; $J=7.4$ Hz, $O-CH_2-\underline{CH_3}$)
 = 2.70 ppm (m; $=C-\underline{CH_2}-$)
 = 4.15 ppm (d/q; $J=8.0/7.4$ Hz, $O-\underline{CH_2}-$)
 = 6.54 ppm (d/t; $J=10.5/7.5$ Hz, $=\underline{CH}-$)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

δ = 12.5 ppm (s; $=C-CH_2-\underline{CH_3}$)
 = 16.5 ppm (d; $J=7.4$ Hz, $O-CH_2-\underline{CH_3}$)
 = 19.7 ppm (d; $J=12.3$ Hz, $=C-\underline{CH_2}-$)
 = 27.1 ppm (s; $-C(\underline{CH_3})_3$)
 = 39.1 ppm (s; $-\underline{C}(\underline{CH_3})_3$)
 = 62.4 ppm (d; $J=4.9$ Hz, $O-\underline{CH_2}-$)

$\delta = 138.8 \text{ ppm (d; } J=198.4 \text{ Hz, P-C=)}$
 $= 140.2 \text{ ppm (d; } J=25.6 \text{ Hz, P-C=C)}$
 $= 174.9 \text{ oder } 175.7 \text{ ppm (s; C=O)}$

189:

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{P}$	ber.:	C 53.42	H 8.62
292.3	gef.:	C 52.94	H 8.72

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 1.24 \text{ ppm (s; } -\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)$
 $= 1.33 \text{ ppm (t; } J=7.5 \text{ Hz, O-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_3)$
 $= 1.82 \text{ ppm (d; } J=16.0 \text{ Hz, P-C-}\underline{\text{CH}}_3)$
 $= 4.21 \text{ ppm (m; O-}\underline{\text{CH}}_2\text{-)}$
 $= 5.1 - 5.5 \text{ ppm (m; H}_2\text{C=)}$
 $= 5.8 - 6.3 \text{ ppm (m; =}\underline{\text{CH}}\text{-)}$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 16.5 \text{ ppm (d; } J=6.1 \text{ Hz, O-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_3)$
 $= 19.0 \text{ ppm (s; P-C-}\underline{\text{CH}}_3)$
 $= 27.1 \text{ ppm (s; } -\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)$
 $= 39.3 \text{ ppm (s; } -\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)$
 $= 63.4 \text{ ppm (d; } J=7.2 \text{ Hz, O-}\underline{\text{CH}}_2\text{-)}$
 $= 80.1 \text{ ppm (d; } J=171.0 \text{ Hz, P-C)}$
 $= 116.7 \text{ ppm (d; } J=9.9 \text{ Hz, } -\text{C=}\underline{\text{CH}}_2)$
 $= 135.8 \text{ ppm (d; } J=5.7 \text{ Hz, } -\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2)$
 $= 174.9 \text{ oder } 175.7 \text{ ppm (s; C=O)}$

b) tert.-BuLi als Base

2.78 g (10 mmol) 187 in 15 ml THF

Metallierung: 2 h mit 11 mmol t-BuLi bei -78 °C

Elektrophil: 1.56 g (11 mmol) Methyljodid bei -78°C , 5 h

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 1.45 g (49.7 %) 188 und 189 ($\sim 1:1$)

Methylthio-(trimethylsilyl)-diethylphosphonato-methan (191)

Darstellung: 5.94 g (30 mmol) Methylthio-diethylphosphonato-methan in 40 ml THF werden bei -78°C mit 33 mmol n-BuLi metalliert. Nach 2 h 45 min setzt man bei tiefer Temperatur mit 3.26 g TMCS um und läßt über Nacht rühren und auftauen. Es wird wässrig aufgearbeitet.

Ausbeute: 3.5 g (43.2 %)

Bemerkung: Die niedriger siedende Fraktion enthielt neben Produkt viel Edukt durch Hydrolyse. Der Versuch wurde nicht wiederholt.

farblose Flüssigkeit $K_p = 68-70^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_3\text{PSSi}$	ber.: C 39.98	H 8.57
270.4	gef.: C 39.53	H 8.58

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

$\delta = 0.18\text{ ppm}$ (s; Si-CH_3)
 $= 1.31\text{ ppm}$ (t; $J=6.9\text{ Hz}$, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)
 $= 1.82\text{ ppm}$ (d; $J=14.5\text{ Hz}$, $\text{S-CH}_2\text{-P}$)
 $= 2.31\text{ ppm}$ (d; $J=1.2\text{ Hz}$, S-CH_3)
 $= 4.11\text{ ppm}$ (m; $\text{O-CH}_2\text{-}$)
 $= 4.14\text{ ppm}$ (m; $\text{O-CH}_2\text{-}$)

IR (flüssig):

$\nu = 538, 600, 644, 692, 731, 794, 850\text{ (b)}, 955\text{ (b)},$

1040 (b), 1093, 1160, 1240, 1290, 1313, 1364, 1388,
1420, 1442, 1475 cm^{-1}

1-Methylthio-1,1-diethylphosphonato-but-1-en (193)

Eintopfverfahren

3.96 g (20 mmol) Methylthio-diethylphosphonato-methan, gelöst in 30 ml THF, werden bei -78°C mit 22 mmol n-BuLi 3 h metalliert. Dann tropft man 2.17 g (20 mmol) TMCS zu und läßt über Nacht auftauen und rühren. Der Ansatz wird dann erneut auf -78°C abgekühlt, mit 22 mmol n-BuLi metalliert. Nach 2.5 h setzt man bei tiefer Temperatur 1.28 g (22 mmol) Propionaldehyd zu und rührt jeweils 2 h bei -78°C und bei RT. Die Aufarbeitung geschieht wässrig.

Ausbeute: 2.6 g (54.6 %)

farblose Flüssigkeit Kp = $78-80^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_3\text{PS}$	ber.: C 45.37	H 8.04
238.3	gef.: C 45.42	H 8.26

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 1.08\text{ ppm}$ (t; $J=7.4\text{ Hz}$, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
 $= 1.25\text{ ppm}$ (t; $J=6.7\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
 $= 2.33\text{ ppm}$ (s; $\text{S}-\text{CH}_3$)
 $= 2.43\text{ ppm}$ (m; $=\text{C}-\text{CH}_2-$)
 $= 4.09\text{ ppm}$ (d/q; $J=8.0/7.0\text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}_2-$)
 $= 6.91\text{ ppm}$ (d/t; $J=18.6/7.0\text{ Hz}$, $=\text{CH}-$)

^{13}C -NMR (CDCl_3):

δ = 12.4 ppm (s; $=\text{C}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$)
 = 16.4 ppm (d; $J=6.0$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$)
 = 17.5 ppm (s; $\text{S}-\underline{\text{CH}}_3$)
 = 23.1 ppm (d; $J=15.2$ Hz, $=\text{C}-\underline{\text{CH}}_2-$)
 = 62.1 ppm (d; $J=5.7$ Hz, $\text{O}-\underline{\text{CH}}_2-$)
 = 125.3 ppm (d; $J=187.1$ Hz, $=\underline{\text{C}}-\text{P}$)
 = 154.4 ppm (d; $J=13.4$ Hz, $\underline{\text{C}}=\text{C}-\text{P}$)

IR (flüssig):

$\tilde{\nu}$ = 555, 615, 747, 795, 858, 900, 963, 1025, 1055, 1097,
 1139, 1164, 1247, 1290, 1318, 1369, 1391, 1442,
 1460, 1478, 1594 cm^{-1}

1-Methylthio-1-diethylphosphonato-propen (192)

Eintopfverfahren

3.96 g (20 mmol) Methylthio-diethylphosphonato-methan
 in 30 ml THF werden mit 22 mmol n-BuLi bei -78°C me-
 talliert. Nach 2 h setzt man 2.17 g TMCS bei tiefer
 Temperatur zu und rührt 2 h bei -78°C , 1 h bei RT.
 Der Ansatz wird wieder auf -78°C abgekühlt und mit
 22 mmol n-BuLi 2 h metalliert. Dann setzt man mit 0.96 g
 (22 mmol) frisch destilliertem Acetaldehyd um und läßt
 den Ansatz über Nacht unter Erwärmung auf RT rühren.
 Der Kolbeninhalt wird wässrig aufgearbeitet.
 Ausbeute: 2.5 g (55.7 %)
 farblose Flüssigkeit $K_p = 76-80^\circ\text{C}/0.005$ torr

$C_8H_{17}O_3PS$

ber.: C 42.85 H 7.64

224.3

gef.: C 42.80 H 7.76

^1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 1.38 ppm (t; $J=7.0$ Hz, $O-CH_2-CH_3$)
 = 2.02 ppm (d/d; $J=7.0/3.0$ Hz, $=C-CH_3$)
 = 2.37 ppm (s; $S-CH_3$)
 = 4.12 ppm (d/q; $J=8.1/7.1$ Hz, $O-CH_2-$)
 = 7.05 ppm (d/q; $J=18.7/7.0$ Hz, $=CH-$)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

δ = 15.9 ppm (d; $J=13.4$ Hz, $=C-CH_3$)
 = 16.4 ppm (d; $J=6.2$ Hz, $O-CH_2-CH_3$)
 = 17.2 ppm (s; $S-CH_3$)
 = 62.1 ppm (d; $J=5.7$ Hz, $O-CH_2-$)
 = 126.9 ppm (d; $J=188.5$ Hz, $=C-P$)
 = 148.0 ppm (d; $J=14.7$ Hz, $C=C-P$)

IR (flüssig):

ν = 545, 604, 750, 793, 916, 965, 1025, 1053, 1097, 1120,
 1164, 1247, 1301, 1380, 1392, 1443, 1480, 1598 cm^{-1}

3-Methylthio-3-diäthylphosphonat-but-1-en (192)

Ansatz: 2.24 g (10 mmol) 192 in 15 ml THF

Metallierung: 11 mmol LDA (aus 1.2 g Diisopropylamin
 und 11 mmol n-BuLi) in 5 ml THF vorlegen bei $-78^\circ C$
 vorlegen und das Thioenoletherphosphonat langsam ein-
 tropfen - 6 h rühren.

Elektrophil: 1.56 g (11 mmol) CH_3I bei $-78^\circ C$

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 0.9 g (37.8 %)

farblose Flüssigkeit

Kp = 64-66° C/C.005 torr

C₉H₁₉O₃PS

ber.: C 45.37 H 8.04

238. 3

gef.: C 45.21 H 8.15

¹H-NMR (CDCl₃):

- δ = 1.35 ppm (t; J=6.9 Hz, O-CH₂-CH₃)
- = 1.37 ppm (t; J=6.8 Hz, O-CH₂-CH₃)
- = 1.57 ppm (d; J=11.4 Hz, =C-C-CH₃)
- = 2.18 ppm (s; S-CH₃)
- = 4.22 ppm (m; 4 H, O-CH₂-)
- = 5.2 - 5.5 ppm (m; 2 H, H₂C=)
- = 6.00 ppm (d/d/d; J=10.1/10.1/17.8 Hz, =CH-)

¹³C-NMR (CDCl₃):

- δ = 12.6 ppm (d; J=1.3 Hz, =C-C-CH₃)
- = 16.5 ppm (d; J=5.3 Hz, O-CH₂-CH₃)
- = 20.2 ppm (d; J=1.2 Hz, S-CH₃)
- = 46.3 ppm (d; J=149.6 Hz, =C-C-P)
- = 63.1 ppm (d; J=5.1 Hz, O-CH₂-)
- = 63.4 ppm (d; J=5.5 Hz, O-CH₂-)
- = 116.6 ppm (d; J=9.9 Hz, H₂C=CH-)
- = 136.0 ppm (d; J=3.6 Hz, H₂C=CH-)

IR (flüssig):

- ν = 535, 600, 643, 742, 787, 880, 960, 1025, 1055, 1098,
- 1128, 1163, 1200, 1245, 1370, 1392, 1412, 1445,
- 1628, 3090 cm⁻¹

Umsetzung des Anions von 191 mit Aceton

1.98 g (10 mmol) 190 in 15 ml THF

1. Metallierung: 2 h mit 11 mmol n-BuLi bei -78°C

1. Elektrophil: 1.19 g (11 mmol) TMCS, 1 h bei tiefer Temperatur und 1 h bei RT rühren

2. Metallierung: 2 h mit 11 mmol n-BuLi bei -78°C

2. Elektrophil: 0.64 g (11 mmol) Aceton bei -78°C ,
über Nacht gerührt

Aufarbeitung: wässrig, destillativ

Kp = $66-70^{\circ}\text{C}/0.005$ torr, 1.5 g Eduktgemisch 190 und 191

Metallierungsversuch an 192 mit tert.-BuLi

1-Phenyl-2-methylthio-3.4.4-trimethyl-pent-1-en (195)
und 196

2.24 g (10 mmol) 192 in 20 ml THF

Metallierung: 4 h mit 11 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 1.17 g (11 mmol) Benzaldehyd, 20 min bei
 -78°C und unter Auftauen auf RT über Nacht gerührt

Aufarbeitung: wässrig

Die Destillation (0.005 torr) führt zu keiner Trennung

von 196 (angereichert im Vorlauf, $70-85^{\circ}\text{C}$, 0.3 g)

und 195 (angereichert in der Hauptfraktion $85-87^{\circ}\text{C}$,

1.1 g). Der Versuch, das Destillat eines zweiten An-

satzes (4.7 mmol) gaschromatographisch aufzutrennen,

führte zu keinem Erfolg. Weder 195 noch 196 konnten

präparativ rein erhalten werden. Das analytische Gas-

chromatogramm ergibt ein Produktverhältnis von

195/196 = 4/1.

195 läßt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (CCl_4) einwandfrei identifizieren:

- $\delta = 1.00 \text{ ppm (s; } -\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3)$
- $= 1.22 \text{ ppm (d; } J=7.5 \text{ Hz, } \underline{\text{CH}}_3-\text{CH-})$
- $= 1.93 \text{ ppm (s; } -\text{S}-\underline{\text{CH}}_3)$
- $= 2.35 \text{ ppm (q; } J=7.5 \text{ Hz, } \underline{\text{CH}}_3-\underline{\text{CH}}-)$
- $= 6.51 \text{ ppm (s; } =\underline{\text{CH}}-)$
- $= 7.0 - 7.3 \text{ ppm und } 7.4 - 7.6 \text{ ppm (m; 3 bzw. 2 H, } \text{C}_6\underline{\text{H}}_5)$

1-Phenyl-2-methylthio-buta-1.3-dien (196)

11 mmol LDA werden bei -78°C in 15 ml THF vorgelegt und 2.24 g (10 mmol) 192 langsam zugetropft. Nach 9.5 h setzt man mit 1.17 g (11 mmol) Benzaldehyd um und läßt über Nacht rühren und auftauen. Es wird wässrig aufgearbeitet.

Durch Destillation erhält man eine Hauptfraktion ($65-73^\circ \text{C}/0.005 \text{ torr}$, 0.2 g), die zu etwa 80 % (GC-Wert) aus 196 besteht.

Die gaschromatographische Abtrennung (98 %ig) führte zu keiner richtigen Analyse.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{S}$ ber.: C 74.95 H 6.86

176.3 gef.: C 72.59 H 6.91

Massenspektrum der GC-Probe: $\text{M}^+ = 176$

Bemerkung: 196 fällt als E/Z-Gemisch ($\sim 1:1$) an.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): E/Z-Gemisch (verunreinigt)

$= 2.10 \text{ und } 2.27 \text{ ppm (s; } -\text{S}-\underline{\text{CH}}_3)$

$= 5.1 - 7.8 \text{ ppm (mehrere m; 4 olef. } \underline{\text{H}}, 5 \text{ aromat. } \underline{\text{H}})$

1-Phenyl-2-methylthio-3,4-dimethyl-hex-1-en (197)

3.36 g (15 mmol) 192 in 20 ml THF

Metallierung: 4 h mit 16.5 mmol sek.-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 1.80 g (17.0 mmol) Benzaldehyd bei -78°C ,

über Nacht bei RT rühren

Aufarbeitung: wässrig, Kugelrohrdestillation

Man erhält eine Hauptfraktion bei $85^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$

von 1.3 g. Der Vorlauf von 0.3 g enthält u.a. 196

(genauer Gehalt nicht angebbbar). Es wurde versucht, die

beiden Fraktionen zusammen gaschromatographisch zu tren-

nen. Man erhält eine Fraktion, die 88 % des eingesetzten

Gemisches ausmacht (auf der Kapillarsäule Aufspaltung

in 2 Peaks, Isomere?)

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{S}$	ber.:	C 76.86	H 9.46
--------------------------------------	-------	---------	--------

234.4	gef.:	C 77.25	H 9.51
-------	-------	---------	--------

M^+ der GC-Fraktion: 234

^1H -NMR wenig aussagekräftig, verunreinigt. Bei 5.83 und

6.30 ppm 2 Singulett ($=\text{CH}-$, E + Z?)

1.3-Bis(dimethylamino)-1-diethylphosphonato-propan (198)

In Analogie zur Vorschrift von E. K. Fields¹⁵⁴ legt man 55.2 g (0.4 mol) Diethylphosphit im Eis/Kochsalzbad vor und kondensiert mindestens 45 g (1 mol) Dimethylamin ein. Man entfernt das Kühlbad und setzt so schnell wie möglich mit 22.4 g (0.4 mol) Acrolein um (heftige Reaktion). Der Ansatz wird noch 30 min gerührt und dann mit wasserfreiem Natriumsulfat zur Bindung des Reaktionswassers versetzt. Das Trockenmittel wird im Büchnertrichter abgesaugt, das Filtrat im Vakuum destilliert (z.T. Zersetzung).

Ausbeute: 60.6 g (56.9 %)

farblose Flüssigkeit: 63-65° C/0.005 torr

$C_{11}H_{27}N_2O_3P$	ber.:	C 49.61	H 10.22	N 10.52
266.3	gef.:	C 49.43	H 10.46	N 10.36

¹H-NMR (CCl₄):

- δ = 1.32 ppm (t; J=7.3 Hz, O-CH₂-CH₃)
- = 1.5 - 1.9 ppm (m; N-CH₂-CH₂-CH-P)
- = 2.17 ppm (s; -CH₂-N-CH₃)
- = 2.42 ppm (d; J=2.0 Hz, P-CH-N-CH₃)
- = 2.1 - 2.5 ppm (verdeckt, -CH₂-CH₂-N)
- = 3.17 ppm (m; 1 H, P-CH-N)
- = 4.10 ppm (m; O-CH₂-CH₃)

IR (flüssig):

ν = 1240 cm⁻¹ (P=O)

1.3-Bis(dimethylamino)-1-diethylphosphonato-prop-1-en (199)

5.32 g (20 mmol) 198, gelöst in 30 ml THF, werden bei 0° C mit 22 mmol n-BuLi tropfenweise versetzt. Nach 60 min Metallierungsdauer fängt man das Anion mit 2.07 g (22 mmol) Dimethyldisulfid bei 0° C ab, rührt noch 20 min bei RT und arbeitet dann wässrig auf. Die wässrige Phase wird noch dreimal ausgeethert und die organische Phase unter Rühren über wasserfreiem Magnesiumsulfat 2 h getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das Produkt im Kugelrohrföfen unter Vakuum destilliert.

Bei einem Druck von 0.005 torr und einer Ofentemperatur von 80-85° C destilliert das Produkt 116 in die Vorlage außerhalb des Ofens (0.25 g 116/199 = 64/36), während sich 199 in den Kugelrohren innerhalb des Ofens befindet (1.95 g, 55.9 %).

farblose Flüssigkeit Kp = 78-82° C/0.005 torr

$C_{11}H_{25}N_2O_3P$	ber.:	C 49.99	H 9.53	N 10.60
264.3	gef.:	C 49.58	H 9.59	N 10.30

^1H -NMR ($CDCl_3$): E/Z-Gemisch

δ = 1.36 ppm (t; J=6.9 Hz, O-CH₂-CH₃)
 = 2.24 ppm (E) und 2.26 ppm (Z) (s; =CH-CH₂-N-CH₃)
 = 2.63 ppm (d; J=2 Hz, =C-N-CH₃)
 = 3.17 ppm (d/d; J=6.2/2.3 Hz, E)
 = 3.34 ppm (d/d; J=6.8/2.3 Hz, Z) } =CH-CH₂-
 = 4.12 ppm (m; 4 H, O-CH₂-)
 = 5.45 ppm (d/t; J=42.5/6.8 Hz, Z)
 = 6.15 ppm (d/t; J=14.0/6.2 Hz, E) } =CH-CH₂-

^{13}C -NMR (CDCl_3):

- $\delta = 16.5$ ppm (d; $J=5.8$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
- $= 43.3$ ppm (d; $J=5.8$ Hz, E, } $=\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3$)
- $= 43.8$ ppm (d; $J=1.1$ Hz, Z, }
- $= 45.3$ ppm (E) und 45.5 ppm (Z) (s; $=\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3$)
- $= 50.3$ ppm (d; $J=15.0$ Hz, E, } $=\text{C}-\text{CH}_2-$)
- $= 57.1$ ppm (d; $J=3.2$ Hz, Z, }
- $= 61.4$ ppm (d; $J=5.8$ Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-$, Signale für Z sind
verdeckt)
- $= 124.2$ ppm (d; $J=23.0$ Hz, Z, } $\text{P}-\text{C}=\text{C}$)
- $= 134.8$ ppm (d; $J=29.7$ Hz, E, }
- $= 142.1$ ppm (d; $J=180.6$ Hz, E, } $\text{P}-\text{C}=\text{C}$)
- $= 142.3$ ppm (d; $J=202.8$ Hz, Z, }

IR (flüssig):

$\nu = 578, 652, 760, 794, 849, 891, 963, 1040, 1099, 1165,$
 $1248, 1300, 1323, 1370, 1393, 1455, 1480, 1605$ (b) cm^{-1}

2-Dimethylamino-2-butenyliden-dimethylammonium-perchlorat (202)³³

2.64 g (10 mmol) 199 in 20 ml THF

Metallierung: 3.5 h bei -78°C mit 11 mmol t-BuLi

Elektrophil: 3.12 g (22 mmol) Methyljodid bei -78°C zugeben,
 über Nacht bei RT stehen lassen

Aufarbeitung: den Reaktionsansatz 2 mal mit 10 ml Wasser extra-
 hieren, die wässrige Phase mit 5 ml einer gesättigten
 NaClO_4 -Lösung versetzen und ins Eisbad stellen. Den Nieder-
 schlag absaugen und aus Ethanol umkristallisieren.

Ausbeute: 1.32 g (54.9%)

weiße Kristalle

Fp = 158-159 °C (159-61 °C 333)

$C_8H_{17}ClN_2O_4$	ber.: C 39.92	H 7.12	N 11.64
240.7	gef.: C 39.88	H 7.15	N 11.65

Bemerkung: das zunächst anfallende Vinamidiniumiodid ließ sich nicht umkristallisieren. Analyse des mit Ether gewaschenen Rohprodukts:

$C_8H_{17}N_2I$	ber.: C 35.84	H 6.39	N 10.45
268.1	gef.: C 35.56	H 6.07	N 8.94

3-Dimethylamino-2-pentenyliden-dimethylammonium-perchlorat (203)

2.64 g (10 mmol) 199 in 20 ml THF

Metallierung: 3.5 h bei -78°C mit 11 mmol t-BuLi

Elektrophil: 3.43 g (22 mmol) Ethyliodid bei -78°C zugeben,
über Nacht bei RT rühren

Aufarbeitung: den Reaktionsansatz mit 10 ml Wasser extrahieren,
2 g (16.3 mmol) festes $NaClO_4$ der wässrigen Phase zu-
setzen und die Lösung bis zur Auskristallisation von
203 im Eis/Kochsalzbad kühlen. Festkörper absaugen und
aus Wasser umkristallisieren.

Ausbeute: 1.35 g (53.1%)

weiße Kristalle

Fp = 146 °C

$C_9H_{19}ClN_2O_4$	ber.: C 42.44	H 7.52	N 11.00
254.7	gef.: C 42.50	H 7.50	N 10.86

^1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 1.26 ppm (t; J=7.8 Hz, $-CH_2-\underline{CH_3}$)

δ = 2.78 ppm (q; $J=7.8$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)
= 3.18, 3.32, 3.42 und 3.47 ppm (4 mal s; $\text{N}-\text{CH}_3$)
= 5.08 ppm (d; $J=12$ Hz, $\text{N}=\text{CH}=\text{CH}-$)
= 7.94 ppm (d; $J=12$ Hz, $\text{N}=\text{CH}=\text{CH}-$)

IR (KI, fest):

ν = 410, 628, 690, 752, 803, 813, 869, 908, 973, 1105 (b),
1268, 1289, 1368, 1412, 1423, 1438, 1462, 1560, 1578,
1640 cm^{-1}

Ein paralleler Versuchsansatz (6.4 mmol 199) wurde mit 1.52 g Ethylbromid bei tiefer Temperatur versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte in Analogie zur oben beschriebenen. Man erhält 0.1 g 203 (5.1% Ausbeute), $\text{Fp} = 145^\circ\text{C}$.

3-Dimethylamino-2-hexenyliden-dimethylammonium-perchlorat (204)

2 g (7.58 mmol) 199 in 15 ml THF

Metallierung: 3.5 h bei -78°C mit 8.4 mmol t-BuLi

Elektrophil: 2.96 g (16.7 mmol) n-Propyliodid bei -78°C zusetzen
über Nacht bei RT rühren

Aufarbeitung: Reaktionsansatz mit 10 ml Wasser extrahieren, 2 g (16.3 mmol) NaClO_4 der wässrigen Phase zusetzen und die zunächst klare Lösung in ein Eis/Kochsalzbad stellen. Nach einer Zeit fällt ein Niederschlag. Aus Wasser umkristallisieren.

Ausbeute: 0.68 g (33.4 %)

weiße Kristalle

$\text{Fp} = 93-94^\circ\text{C}$

$C_{10}H_{21}ClN_2O_4$

268.7

ber.: C 44.69 H 7.88 N 10.42

gef.: C 44.37 H 7.87 N 10.32

^1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 1.03 ppm (t; $J=7.2$ Hz, $-CH_2-CH_2-\underline{CH_3}$)
= 1.3 - 1.7 ppm (m; $-CH_2-\underline{CH_2}-CH_3$)
= 2.64 ppm (t; $J=7.9$ Hz, $-\underline{CH_2}-CH_2-CH_3$)
= 3.10, 3.24, 3.31 und 3.39 ppm (4 mal s; $N-\underline{CH_3}$)
= 5.05 ppm (d; $J=12$ Hz, $N-\underline{CH}=\underline{CH}-$)
= 7.78 ppm (d; $J=12$ Hz, $N=\underline{CH}=\underline{CH}-$)

IR (KBr, fest):

ν = 627, 811, 858, 974, 1092 (b), 1128, 1202, 1233, 1288,
1341, 1358, 1401, 1420, 1440, 1503, 1578 (b), 1632 cm^{-1}

3-Dimethylamino-2-heptenyliden-dimethylammonium-perchlorat (205)

2.64 g (10 mmol) 199 in 20 ml THF

Metallierung: 3.5 h bei $-78^\circ C$ mit 11 mmol t-BuLi

Elektrophil: 4.09 g (22 mmol) n-Butyliodid bei $-78^\circ C$ zusetzen
und über Nacht bei RT rühren

Aufarbeitung: den Reaktionsansatz mit 10 ml Wasser extrahieren,
2 g $NaClO_4$ der wässrigen Phase zusetzen und die Lösung in ein
Eis/Kochsalz-Bad stellen. Nach einiger Zeit fällt ein Nieder-
schlag, der aus Wasser umkristallisiert wird.

Ausbeute: 0.5 g (17.7 %)

farblose Kristalle

Fp = $94^\circ C$

$C_{11}H_{23}ClN_2O_4$	ber.:	C 46.72	H 8.20	N 9.91
282.8	gef.:	C 46.72	H 8.20	N 9.87

^1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 0.8 - 1.1 ppm (breit; 3 H, $-(CH_2)_3-CH_3$)
 = 1.3 - 1.6 ppm (m; 4 H, $-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$)
 = 2.5 - 2.8 ppm (breit; 2 H, $-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$)
 = 3.12, 3.27, 3.35 und 3.42 ppm (4 mal s; N- CH_3)
 = 5.04 ppm (d; J=12 Hz, N=CH=CH=)
 = 7.78 ppm (d; J=12 Hz, N=CH=CH=)

IR (KBr, fest):

ν = 630, 813, 1092, 1130, 1292, 1358, 1405, 1423, 1442, 1465,
 1507, 1580, 1635 cm^{-1}

Umsetzung des Carbens 200 mit Benz- und Acetaldehyd

a) Benzaldehyd

Ein 10 mmol Standard-Metallierungsansatz von 199 wird mit
 1.2 g (11 mmol) Benzaldehyd bei tiefer Temperatur versetzt
 und nach 2 h bei RT über Nacht belassen. Die an die wässrige
 Aufarbeitung anschließende Fraktionierung bei einem Druck von
 0.5 torr führt nicht zur Isolierung von 206. Alle Fraktionen
 (Σ 0.7 g) enthalten neben 206 noch weitere z.T. phosphorhaltige
 Produkte. Quantitative Aussagen sind nicht möglich.
 Die Daten von 206 sind weiter hinten bei den Beschreibungen
 der Umsetzungen von 213 zu finden.

b) Acetaldehyd: 2-Methyl-3-dimethylamino-furan 207

Das Carben (10 mmol Ansatz) wird bei $-78^\circ C$ mit 1.32 g (30 mmol)

Acetaldehyd umgesetzt und unter Auftauen auf RT über Nacht gerührt. Es wird wässrig aufgearbeitet und anschließend im Wasserstrahlvakuum destilliert.

farblose Flüssigkeit $K_p \sim 70 - 75^\circ\text{C} / 15 \text{ torr}$
Ausbeute: 0.3 g (leicht verunreinigt)

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$	ber.:	C 67.17	H 8.86	N 11.19
125.2	[gef.:	C 66.00	H 9.00	N 11.49]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 2.3 \text{ ppm}$ (s; 3 H, C- CH_3)
 $= 2.7 \text{ ppm}$ (s; 6 H, N- CH_3)
 $= 6.3 \text{ ppm}$ (d; $J \sim 3 \text{ Hz}$, C ^{4} -H)
 $= 7.1 \text{ ppm}$ (d; $J \sim 3 \text{ Hz}$, C ^{5} -H)

Der Versuch wurde nur einmal durchgeführt

2-Cyano-6-methyl-pyridin (208)²⁹¹

2.64 g (10 mmol) 199 in 20 ml THF

Metallierung: 3.5 h bei -78°C mit 11 mmol t-Buli

Elektrophil: 0.90 g (22 mmol) Acetonitril bei -78°C zugeben,
2 h bei tiefer Temperatur, anschließend über Nacht bei
RT rühren

Aufarbeitung: wässrig, destillativ (15 torr, bis 140°C Ofentemperatur abdestillieren)

Aus dem Destillat scheidet sich ein Festkörper aus, der
aus Petrolether $30 - 50^\circ\text{C}$ umkristallisiert wird.

Ausbeute: 0.45 g (38.1 %)

$C_7H_6N_2$	ber.: C 71.17	H 5.12	N 23.71
118.1	gef.: C 70.66	H 5.05	N 23.52

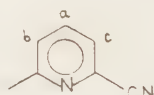
^1H -NMR (CCl_4):

$\delta = 2.77$ ppm (s; 3H, $-CH_3$)

= 7.28 ppm (d/d; $J=8/5$ Hz, a)

= 7.88 ppm (d/d; $J=2.0/7.8$ Hz, b)

= 8.65 ppm (d/d; $J=2.0/5.0$ Hz, c)



IR (KBr, fest):

$\nu = 383, 462, 594, 724, 804, 950, 974, 1038, 1069, 1113,$
 $1168, 1190, 1230, 1240, 1275, 1376, 1435, 1565, 1582,$
 2230 cm^{-1}

N,N,N',N'-Tetramethyl-vinamidinium-2-dithiocarboxylat (209)

2.64 g (10mmol) 199 in 20 ml THF

Metallierung: 3.5 h bei -78°C mit 11 mmol t-BuLi

Elektrophil: 1.67 g (22 mmol) Schwefelkohlenstoff werden bei tiefer Temperatur zugesetzt - es fällt ein rotbrauner Niederschlag. Nach 10 min wird der Reaktionskolben aus dem Kühlbad genommen und der Inhalt bei RT gerührt (~ 30 min). Der Festkörper wird abgesaugt und mit Ether gewaschen. Eine Umkristallisation gelang nicht.

Bemerkung: wird der Versuch (bisher nur einmal durchgeführt) gleich nach der Elektrophilzugabe unterbrochen, so kann man mit mehr Produkt rechnen, da sich bei RT 209 in der Reaktionslösung offensichtlich zersetzt.

Ausbeute: 0.7 g (34.6 %)

$C_8H_{14}N_2S_2$	ber.:	C 47.49	H 6.97	N 13.84
202.3	[gef.:	C 46.26	H 6.69	N 13.00]

^1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 3.13 ppm (s; breit, 6 H, $N-CH_3$)
= 3.35 ppm (s; 6 H, $N-CH_3$)
= 4.72 ppm (d; $J=12$ Hz, $N=CH=CH-$)
= 7.83 ppm (d; $J=12$ Hz, $N=CH=CH-$)

IR (KI, fest):

ν = 696, 778, 796, 825, 1035, 1112, 1172, 1278, 1344, 1374,
1400, 1422, 1550 (b), 1623 cm^{-1}

Umsetzung des Carbens 200 mit Phenylisocyanat:

3,5-Bis-dimethylamino- Δ^3 -pyrrolin-2-on (210) und

4-N-Phenylimino-2-hydroxy-but-2-en-carbonsäure-N,N-dimethylamid (211)

2.64 g (10 mmol) 199 in 20 ml THF

Metallierung: 3.5 h bei $-78^\circ C$ mit 11 mmol t-BuLi

Elektrophil: 3.93 g (30 mmol) Phenylisocyanat bei $-78^\circ C$ zutropfen, über Nacht bei RT rühren

Aufarbeitung: ausgefallenen Festkörper abaugen, Filtrat wasserig aufarbeiten. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat das Lösungsmittel entfernen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) des Rohprodukts (210):

- $\delta = 2.17 \text{ ppm (s; } =\text{C-N-CH}_3\text{)}$
- $= 2.92 \text{ ppm (s; N-CH-N-CH}_3\text{)}$
- $= 5.11 \text{ ppm (d; } J=2.5 \text{ Hz, } \text{N-CH-CH=)}$
- $= 5.35 \text{ ppm (d; } J=2.5 \text{ Hz, } \text{N-CH-CH=)}$
- $= 7.0-7.8 \text{ ppm (m; } -\text{C}_6\text{H}_5\text{)}$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) des Rohprodukts (210):

- $\delta = 38.6 \text{ und } 40.2 \text{ ppm (2 mal s; N-CH}_3\text{)}$
- $= 77.1 \text{ ppm (s; N-CH-N)}$
- $= 104.7 \text{ ppm (s; N-C=CH-)}$
- $= 123.6, 125.1 \text{ und } 128.6 \text{ ppm (3 mal s; o-, p- u. m-C des Ph)}$
- $= 138.0 \text{ ppm (s; C1 des Phenylrings)}$
- $= 145.0 \text{ ppm (s; N-C=CH-)}$
- $= 165.9 \text{ ppm (s; C=O)}$

Bemerkung: 210 ließ sich trotz zahlreicher Reinigungsversuche durch Chromatographie nicht reinigen

Das Rohprodukt 210 wird in 25 ml Chloroform aufgenommen, mit 5 ml Wasser unter Zusatz von 10 g Kieselgel versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Kieselgel wird abfiltriert und mit Chloroform mehrmals ausgekocht. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel schließlich entfernt. Der feste Rückstand im Kolben wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.40 g (64.2 %, bezogen auf 199)

gelbe Plättchen

$\text{Fp} = 153^\circ\text{C}$

$C_{12}H_{14}N_2O_2$	ber.:	C 66.04	H 6.47	N 12.84
218.3	gef.:	C 66.05	H 6.49	N 12.82

^1H -NMR ($CDCl_3$):

- δ = 3.00 und 3.20 ppm (2 mal s; 6 H, $N-\underline{CH}_3$)
 = 6.22 ppm (d; $J \sim 13$ Hz, $HO-C=\underline{CH}-CH=N$)
 = 7.1 - 7.5 ppm (m; aromat. m- und p-Protonen)
 = 7.6 - 7.8 ppm (m; aromat. o-Protonen)
 = 7.89 ppm (d; $J=13.0$ Hz, $HO-C=CH-\underline{CH}=N-$)
 = 9.47 ppm (breit, $O-\underline{H}$)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

- δ = 37.5 und 45.4 ppm (2 mal s; $N-\underline{CH}_3$)
 = 89.2 ppm (s; $HO-C=\underline{CH}-CH=N-$)
 = 119.7, 124.3 und 129.0 ppm (3 mal s; o-, p- u. m-C)
 = 137.6 ppm (s; C1 des Ph-Rings)
 = 156.8 ppm (s; $HO-C=CH-\underline{CH}=N-$)
 = 161.8 ppm (s; $HO-\underline{C}=\quad$)
 = 180.6 ppm ($\underline{C}=\underline{O}$)
- die Zuordnung wird
durch Off-Resonanz bestätigt

IR (KI, fest):

- $\bar{\nu}$ = 501, 562, 593, 752, 758, 880, 1081, 1099, 1246, 1279,
 1308, 1320, 1332, 1368, 1422, 1440, 1490, 1515, 1573,
 1610, 1640, 1658, 1683, 3280, 3500 (b) cm^{-1}

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-3-methoxy-propan (212)

Nach der Methode von Fields¹⁵⁴ legt man bei RT 46.03 g (0.33 mol) Diethylphosphit vor, kondensiert ~23 g (0.51 mol) Dimethylamin ein und gibt rasch 29.33 g (0.33 mol) 3-Methoxy-propanal³³⁷⁾ zu. Steigt die Temperatur über 80° C im Kolben, muß man mit einem Eisbad entsprechend abkühlen. Das Reaktionswasser wird nach 20 min Reaktionszeit mit Magnesiumsulfat gebunden. Nach einigen Stunden filtriert man vom Sulfat ab und destilliert im Vakuum. Ausbeute: 59 g (69.9 %)

farblose Flüssigkeit Kp = 72-79° C/0.008 torr

$C_{10}H_{24}NO_4P$	ber.: C 47.42	H 9.55	N 5.53
253.3	gef.: C 47.32	H 9.43	N 5.71

¹H-NMR (CDCl₃):

- δ = 1.35 ppm (t; J=7.2 Hz, O-CH₂-CH₃)
- = 1.7-2.1 ppm (m; 2 H, Me-O-CH₂-CH₂-)
- = 2.49 ppm (d; J=1.9 Hz, N-CH₃)
- = 3.00 ppm (m; 1 H, P-CH-N)
- = 3.35 ppm (s; 3 H, -O-CH₃)
- = 3.49 ppm (t; J=7.0 Hz, Me-O-CH₂-)
- = 4.10 ppm (m; 4 H, O-CH₂-CH₃)

IR (flüssig):

ν = 548, 592, 748, 787, 838, 945, 1025, 1050, 1100, 1121, 1165, 1182, 1218, 1246, 1296, 1370, 1393, 1456, 1481 cm⁻¹

1-Dimethylamino-1-diäthylphosphonato-3-methoxy-propen (213)

Einer Lösung von 5.06 g (20 mmol) 212 in 30 ml THF werden bei 0° C 22 mmol n-BuLi zugetropft. Nach 2 h wird der Kolbeninhalt mit 2.07 g Dimethyldisulfid versetzt, noch 20 min bei RT gerührt und dann wässrig aufgearbeitet. Man trocknet eine Stunde unter Rühren über Magnesiumsulfat, filtriert ab und entfernt die organischen Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wird im Kugelrohrföfen bei 100° C im Vakuum zersetzt und destilliert.

Ausbeute: 3.45 g (68.7 %)

farblose Flüssigkeit Kp = 86-90° C/0.008 torr

$C_{10}H_{22}NO_4P$	ber.: C 47.80	H 8.83	N 5.57
251.3	gef.: C 47.54	H 8.89	N 5.65

^1H -NMR ($CDCl_3$): E/Z-Gemisch

δ = 1.34 ppm (t; J=7 Hz, O-CH₂-CH₃)
 = 2.66 ppm (überlagerte E/Z-Signale, N-CH₃)
 = 3.33 ppm (d; J=1 Hz, -O-CH₃)
 = 4.09 ppm (m; P-O-CH₂-)
 = 4.14 ppm (d/d; J=5.9/2.0 Hz, E, }
 = 4.29 ppm (d/d; J=6.5/2.0 Hz, Z, } = CH-CH₂-O)
 = 5.34 ppm (d/t; J=41/6.5 Hz, Z }
 = 6.02 ppm (d/t; J=13/6 Hz, E, } = CH-)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

δ = 16.4 ppm (d; J=5.9 Hz, O-CH₂-CH₃)
 = 42.9 ppm (d; J=6.0 Hz, Z, }
 = 43.9 ppm (d; J=2.2 Hz, E, } N-CH₃)

$\delta = 57.9 \text{ ppm (s; E,) } \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{C-CH}_2$
 $= 58.5 \text{ ppm (s; E,) } \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\}$
 $= 61.7 \text{ ppm (d; J=5.7 Hz, E,) } \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{P-C-CH}_2$
 $= 61.9 \text{ ppm (d; J=5.2 Hz, Z,) } \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\}$
 $= 68.5 \text{ ppm (d; J=16.0 Hz, E,) } \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{C=CH}_2$
 $= 69.5 \text{ ppm (d; J=2.8 Hz, Z,) } \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\}$
 $= 121.4 \text{ ppm (d; J=21.7 Hz, E,) } \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{=CH-}$
 $= 131.5 \text{ ppm (d; J=28.4 Hz, E,) } \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\}$
 $= 137.0, 137.5, 146.6, 147.0 \text{ ppm (2mal d; nicht eindeutig zuzuordnen)}$

IR (flüssig):

$\nu = 579, 763, 795, 888, 965, 1025, 1055, 1100, 1165,$
 $1194, 1248, 1296, 1324, 1370, 1392, 1454, 1478,$
 1603 cm^{-1}

Metallierung und Umsetzung von 213

1) mit Methyljodid

2.51 g (10 mmol) 213 in 20 ml THF

Metallierung: 3 h mit 11 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 2.84 g (22 mmol) Methyljodid bei -78°C ,
über Nacht bei RT rühren lassen

Aufarbeitung: mit 10 ml Wasser ausschütteln, mit Chloroform die wässrige Phase mehrmals extrahieren

a) die etherische Phase wird 0.005 torr/ 75°C Kugelrohrdestilliert (enthält neben nicht identifizierten Substanzen 213)

b) aus den Rückständen von Chloroformphase und Destil-

lation lässt sich 202 ($\text{I}^{\ominus}=\text{ClO}_4^{\ominus}$) durch Umkristallisieren aus THF/EtOH gewinnen (0.25 g, 9.3 %).

Ein zweiter Metallierungsansatz von 213 (10 mmol) wird mit 1.70 g (12 mmol) Methyljodid umgesetzt, 1 h bei RT gerührt und dann wässrig aufgearbeitet. Das ^1H -NMR des Rohproduktgemisches (CDCl_3) weist bei 4.9 ppm (d/d; $J=13/8.3$ Hz) und 6.4 ppm (d/d; $J=13/4.5$ Hz) Signale auf, die einer Enoletherstruktur nicht widersprechen. Das Destillat von 0.2 g enthält nichts von dieser Substanz.

2) mit Benzaldehyd:

2-Phenyl-3-methylamino-furan (206) ²⁸⁴

5.02 g (20 mmol) in 30 ml THF

Metallierung: 4 h mit 22 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 4.66 g (44 mmol) Benzaldehyd bei -78°C ,

über Nacht bei RT gerührt

Aufarbeitung: wässrig, zweimal destilliert

Ausbeute: 1.6 g (42.7 %) 206

farblose Flüssigkeit $K_p = 93-95^{\circ}\text{C}/0.005$ torr

Zur Analyse wurde 206 noch gaschromatographisch gereinigt.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$	ber.: C 76.98	H 7.00	N 7.48
187.2	gef.: C 76.99	H 7.02	N 7.40

^1H -NMR (CDCl_3):

$\delta = 2.89$ ppm (s; 6 H, N-CH_3)

$= 5.13$ ppm (d; $J=3.4$ Hz, O-CH=CH-)

$$\begin{aligned}\delta &= 155.2 \text{ ppm (s; C-4, C-10, C-CH}_3\text{)} \\ &= 151.1 - 150.6 \text{ ppm (m; N, C-CH}_3\text{)}\end{aligned}$$

¹³C-NMR (CDCl₃):

$$\begin{aligned}\delta &= 59.6 \text{ ppm (s; N-CH}_3\text{)} \\ &= 51.1 \text{ ppm (s; C-4)} \\ &= 107.2 \text{ ppm (s; C-5)} \\ &= 121.9 \text{ ppm} \\ &= 125.2 \text{ ppm} \\ &= 128.3 \text{ ppm} \\ &= 128.7 \text{ ppm (s; C-3)} \\ &= 131.3 \text{ ppm (s; C-1 des Phenylrings)} \\ &= 145.0 \text{ ppm (s; C-2)}\end{aligned}$$

IR (Lösung):

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= 693, 735, 759, 909, 921, 995, 1019, 1029, 1061, \\ &1074, 1147, 1183, 1232, 1377, 1433, 1458, 1493, \\ &1563, 1586, 1602, 1620 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-3-ethylthio-propan (214)

Nach Fields¹⁵⁴: 46.0 g (0.33 mol) Diethylphosphit vorlegen, 21 g (0.47 mol) Dimethylamin einkondensieren, dann 39.3 g (0.33 mol) 3-Ethylthio-propanal³³⁸) rasch zugeben und die Temperatur im Kolben unter 80° C halten. Das Reaktionswasser wird mit wasserfreiem Magnesiumsulfat gebunden. Nach der Abfiltration des Trockenmittels wird im Vakuum destilliert (es entwickelt sich dabei Gas).

Ausbeute: 49 g (51.9 %)

farblose Flüssigkeit Kp = 103-107° C/0.005 torr

$C_{11}H_{26}NO_3PS$	ber.:	C 46.63	H 9.25	N 4.94
283.4	gef.:	C 46.46	H 9.28	N 4.71

¹H-NMR (CCl₄):

- δ = 1.24 ppm (t; J=7 Hz, S-CH₂-CH₃)
- = 1.31 ppm (t; J=7 Hz, O-CH₂-CH₃)
- = 1.82 ppm (m; 2 H, P-CH-CH₂-)
- = 2.3 - 3.2 ppm (mehrere m; -CH₂-S-CH₂-CH₂-CH)
- = 2.42 ppm (d; J=2.2 Hz, N-CH₃)
- = 4.02 ppm (m; 4 H, O-CH₂-)

IR (flüssig):

ν = 537, 587, 745, 787, 958, 1028, 1054, 1100, 1165, 1243,
1260, 1392, 1455, 1480 cm⁻¹

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-3-ethylthio-
propen (215), E + Z

4.25 g (15 mmol) 214, gelöst in 20 ml THF, werden mit 16.5 mmol n-Butyllithium bei 0° C tropfenweise versetzt. Nach 2 h Metallierungsdauer setzt man mit 1.55 g (16.5 mmol) Dimethyldisulfid um, rührt noch 30 min bei RT und arbeitet dann wässrig auf. Zum Trocknen der organischen Phase wird 2 h über wasserfreiem Magnesiumsulfat gerührt. Nach der Abtrennung des Trockenmittels wird das Lösungsmittel abrotiert und das Rohprodukt im Vakuum zersetzt und destilliert.

Ausbeute: 2.6 g (61.7 %)

farblose Flüssigkeit

Kp = 103-107° C/0.005 torr

$C_{11}H_{24}NO_3PS$	ber.: C 46.96	H 8.60	N 4.96
281.4	gef.: C 46.56	H 8.58	N 4.69

^1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 1.22 ppm (t; J=7.5 Hz, S-CH₂-CH₃)
 = 1.33 ppm (t; J=7.1 Hz, O-CH₂-CH₃)
 = 2.47 ppm (q; J=7.5 Hz, S-CH₂-CH₃)
 = 2.62 ppm (d; J=2.3 Hz, N-CH₃)
 = 3.37 ppm (d/d; J=7.0/2.0 Hz, =C-CH₂, E)
 = 3.65 ppm (d/d; J=7.5/2.1 Hz, =C-CH₂, Z)
 = 6.11 ppm (d/t; J=13/7 Hz, =CH-, E)

Aus einem anderen Spektrum(CCl_4):

= 5.24 ppm (d/t; J=41/7 Hz, =CH-, Z)

^{13}C -NMR (CDCl_3):

- $\delta = 14.7 \text{ ppm (s; S-CH}_2\text{-CH}_3\text{)}$
- $= 16.5 \text{ ppm (d; J=5.5 Hz, O-CH}_2\text{-CH}_3\text{)}$
- $= 25.3 \text{ ppm (s; S-CH}_2\text{-CH}_3\text{)}$
- $= 27.4 \text{ ppm (d; J=12.5 Hz, =C-CH}_2\text{-)}$
- $= 44.2 \text{ ppm (s; N-CH}_3\text{)}$
- $= 61.4 \text{ ppm (d; J=5.9 Hz, O-CH}_2\text{-)}$
- $= 122.9 \text{ ppm (d; J=22.7 Hz, P-C=C, Z)}$
- $= 134.2 \text{ ppm (d; J=31.3 Hz, P-C=C, E)}$
- $= 141.7 \text{ ppm (d; J=179.4 Hz, P-C=)}$

IR (flüssig):

$\nu = 554, 574, 658, 670, 757, 796, 904, 965, 1029, 1055, 1100,$
 $1168, 1250, 1344, 1394, 1456, 1482, (1596, 1618'?)$
 1652 cm^{-1}

Umsetzung des Anions von 215 mit Methyljodid:

1-Dimethylamino-1-diethylphosphonato-3-ethylthio-but-1-en (216)

4.22 g (15 mmol) in 15 ml THF

Metallierung: 3.5 h mit 16.5 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 4.26 g (30 mmol) Methyljodid bei -78°C eintropfen,
 über Nacht bei RT rühren

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 2.1 g (47.5 %)

farblose Flüssigkeit $K_p = 97-98^\circ\text{C}/0.005 \text{ torr}$

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{PS}$ ber.: C 48.80 H 8.87 N 4.74

295.4 gef.: C 49.39 H 8.98 N 4.31

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

- $\delta = 1.1 - 1.8$ (mehrere m; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH-CH}_3$, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)
- $= 2.42$ ppm (q; $J=7.5$ Hz, $\text{-S-CH}_2\text{-}$)
- $= 2.63$ ppm (d; $J=2$ Hz, N-CH_3)
- $= 4.12$ ppm (m; $\text{O-CH}_2\text{-}$)
- $= 5.96$ ppm (d/d; $J=12.9$ Hz/10.5 Hz, $=\text{CH-}$)

Das Signal für $=\text{CH-CH}$ ist verdeckt

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

- $\delta = 14.9$ ppm (s; $\text{S-CH}_2\text{-CH}_3$)
- $= 16.5$ ppm (d; $J=5.7$ Hz, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$)
- $= 19.8$ ppm (s; $=\text{C-CH-CH}_3$)
- $= 24.8$ ppm (s; $\text{S-CH}_2\text{-}$)
- $= 35.2$ ppm (d; $J=14.5$ Hz, $=\text{C-CH-}$)
- $= 44.6$ ppm (s; N-CH_3)
- $= 61.5$ ppm (d; $J=5.9$ Hz, $\text{O-CH}_2\text{-}$)
- $= 140.1$ ppm (d; $J=177.9$ Hz, P-C=)
- $= 141.5$ ppm (d; $J=30.7$ Hz, P-C=C)

IR (flüssig):

$\nu = 3578, 3522, 2958, 2955, 390, 960, 1025, 1055, 1100, 1152,$
 $1168, 1202, 1249, 1346, 1375, 1394, 1454, 1479,$
 1485 cm^{-1}

Die wässrige Phase eines weiteren Versuches (7.6 mmol, Ausbeute an 216:53.4 %) wurde mit Chloroform extrahiert und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vermessen. Sie enthält neben Phosphorverbindungen 218 $\text{HClO}_4 \approx 1\%$. Quantitative Aussagen sind nicht möglich.

Umsetzung des Anions von 215 mit Benzaldehyd:

2.81 g (10 mmol) 215 in 20 ml THF

Metallierung: 3 h mit 11 mmol t-BuLi bei -78°C

Elektrophil: 2.33 g (22 mmol) Benzaldehyd bei -78°C ,

Über Nacht bei RT

Aufarbeitung: wässrig

Kugelrohrdestillation bei $130^{\circ}\text{C}/0.005\text{ torr}$: 2 Frak-

tionen, die 0.76 g (27 %) 215 und 0.35 g (19 %) 206

enthalten (^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt).

Ein zweiter Ansatz wird nach 3 h Metallierungsdauer auf RT gebracht, 3.5 h weiter gerührt und dann mit Benzaldehyd umgesetzt. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts nach der wässrigen Aufarbeitung ist nahezu identisch mit dem darüberstehenden Ansatz (enthält noch Edukt).

Erzeugung des Bis(dimethylamino)carbens:

2.38 g (10 mmol) 217 in 15 ml THF

Metallierung: 2.5 h mit 11 mmol t-BuLi bei -78°C

Umsetzung mit Methyljodid: Acetamidiniumjodid (218)

3.12 g (22 mmol) Methyljodid bei -78°C zugeben, über Nacht bei RT rühren. Es fällt ein weißer Niederschlag, der unter Argon in einer Schutzgasfritte abgesaugt wird.

Zur Reinigung wird mehrmals mit Ether gewaschen, danach trocknet man die Substanz im Pumpenvakuum. Arbeitet man an der Luft auf, zieht die Verbindung 218 sofort Wasser an und zerfließt.

Ausbeute: 2.1 g (86.8 %)

Eine befriedigende Analyse konnte nicht erhalten werden:

$C_6H_{15}N_2I$	ber.:	C 29.77	H 6.25	N 11.57
242.1	[gef.:	C 28.49	H 6.21	N 10.44]

^1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 2.58 ppm (s; 3 H, C- $\underline{CH}_3$)
= 3.36 ppm (s; 12 H, N- $\underline{CH}_3$)

Bemerkung: es gelang weder eine Umkristallisation des Iodids
noch dessen Überführung in das Perchlorat.

1-Phenyl-3-bis(dimethylamino)-aziridin-2-thion (219)

Einem 10 mmol - Ansatz werden bei $-78^\circ C$ 4.05 g (30 mmol)
Phenylsenföhl zugesetzt - nach kurzer Zeit fällt ein gelber
Niederschlag, der abgesaugt wird. Aus dem Filtrat läßt sich
mit Ether weiterer Festkörper niederschlagen. Zur Reinigung
wird aus Chloroform mit Ether umgefällt.

Ausbeute: 1.25 g (53.1 %)

gelber Festkörper

Fp = 152 - 153 $^\circ C$

$C_{12}H_{17}N_3S$	ber.:	C 61.24	H 7.28	N 17.85
235.4	gef.:	C 60.77	H 7.29	N 17.62

^1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 3.35 ppm (s; 12 H, N- $\underline{CH}_3$)
= 7.41 ppm (s; 5 H, Aromat)

^{13}C -NMR (CDCl_3):

$\delta = 42.6 \text{ ppm}$ (s; $\text{N}-\underline{\text{CH}_3}$)

$= 122.2, 123.4, 128.5$ und 150.6 ppm (4 mal s; arom. C)

$= 167.3$ und 173.5 ppm (2 mal s; $\underline{\text{C}}=\text{S}$ und $\text{N}-\underline{\text{C}}-\text{CS}$, nicht eindeutig zuzuordnen)

IR (KI, fest):

$\nu = 655, 692, 703, 780, 789, 882, 899, 917, 999, 1045, 1062,$
 $1163, 1180, 1210, 1292, 1406, 1423, 1446, 1455, 1485,$
 $1510, 1536, 1592, 1628 \text{ cm}^{-1}$

Umsetzung mit Phenylsenföhl bei RT: $\text{N,N}'$ -Diphenyl-5,5-bis-(dimethylamino)-imidazolidin-2,4-dithion (220)

Dem Standard-Metallierungsansatz werden bei -78°C 4.05 g (30 mmol) Phenylsenföhl zugesetzt und man läßt unter Auftauen auf RT über Nacht rühren. Der zunächst ausgefallene Niederschlag (219) löst sich wieder auf. Es wird wässrig aufgearbeitet - das anfallende Rohprodukt chromatographiert man auf neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe IV) in Chloroform. Die Reinigung gelingt nicht vollständig. Aus einer gesättigten etherischen Lösung fällt im Tiefkühlschrank ein Niederschlag.

Ausbeute: 0.96 g (25.9 %)

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2$	ber.:	C 61.56	H 5.71	N 16.10
370.5	gef.:	C 61.52	H 6.04	N (14.43)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 2.48 \text{ ppm}$ (s; N-CH_3)

$= 7.1 - 7.7 \text{ ppm}$ (m; aromat. H)

Hydrolyse von Phosphonato-enaminen:

a) n-Octancarbonsäure (Caprylsäure) (221)³³⁴

3.3 g (15 mmol) 117 werden bei -78°C mit 16.5 mmol t-BuLi
3 h metalliert, dann mit 3.27 g (16.5 mmol) n-Pentyliodid
bei tiefer Temperatur versetzt und über Nacht bei RT gerührt.

Aufarbeitung: wässrig

Ausbeute: 3.8 g (87 %, Rohprodukt, Phosphonatoenamin nicht
charakterisiert)

Hydrolyse: man löst das Rohprodukt in 20 ml konz. Salzsäure
und kocht 30 min unter Rückfluß

Bemerkung: schon beim ersten Aufkochen scheiden sich ölige
Tröpfchen an der Flüssigkeitsoberfläche ab

Aufarbeitung: das Reaktionsgemisch wird mit Wasser auf das
vierfache Volumen verdünnt, dann dreimal mit Ether extra-
hieren. Destillation im Wasserstrahlvakuum.

Ausbeute: 1.1 g (50.9 %), leicht verunreinigt

farblose Flüssigkeit

$K_p = 125^\circ\text{C}/15 \text{ torr}$

$^1\text{H-NMR}$ und IR bestimmen die Struktur von 221

b) 2-Methyl-octancarbonsäure (222)³³⁵

1.77 g (5.8 mmol) 162 werden in 10 ml 48 %iger Bromwasserstoffsäure gelöst und anschließend solange unter Rückfluß erhitzt, bis das Signal für die $=C-CH_3$ - Gruppe verschwunden ist (^1H -NMR-spektroskopisch, 11.5 h). Dann verdünnt man mit Wasser auf das dreifache Volumen, ethert die wässrige Phase dreimal aus und trocknet über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Ausbeute: 0.55 g (60 %)

farblose Flüssigkeit

Kp = 132 °C/15 torr

^1H -NMR und IR sichern die Struktur von 222

Literaturverzeichnis

- 1) H. Ahlbrecht, G. Rauchschalbe, Synthesis 1973, 417
- 2) G. Rauchschalbe, H. Ahlbrecht, Synthesis 1974, 663
- 3) H. Ahlbrecht, J. Eichler Synthesis 1974, 672
- 4) H. Ahlbrecht Chimia 31, 391 (1977)
- 5) K. Reucker, Dissertation Univ. Giessen 1977
- 6) J. Eichler, Dissertation Univ. Giessen 1976
- 7) C. Vonderheid, Dissertation Univ. Giessen 1976
- 9) P.M. Atlani, J.F. Biellmann, S. Dube, J.J. Vicens
Tetrahedron Lett. 1974, 2665
- 10) M. Schlosser: Struktur und Reaktivität polarer Organo-
metalle, s.156, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg,
New York 1973
- 11) J. Hartmann, R. Muthukrishnan, M. Schlosser , Helv.
Chim. Acta 57, 2261 (1974)
- 12) R. Gompper, H.-U. Wagner Angew. Chem. 88, 389 (1976)
- 13) Tse-Lok Ho Chem. Rev. 75, 1 (1975)
- 14) R. Boyce, B.A. Hayes, W.S. Murphy, E.A. O'Riordan
J. Chem. Soc., Perkin I, 1975, 531
- 15) R.J. Bushby, G.J. Ferber J. Chem. Soc., Chem. Commun.
1973, 407; ibid J.Chem. Soc. Perkin II 1976, 1695
- 17) L. Horner, H. Hoffmann, H.G. Wippel, G. Klare
Chem. Ber. 92, 2499 (1959)
- 16) G. Wittig, U. Schöllkopf Chem. Ber. 87, 1318 (1954)
- 18) W.S. Wadsworth, W.D. Emmons J. Amer. Chem. Soc. 83,
1733 (1961)

- 19) J. Boutagy, R. Thomas Chem. Rev. 74, 87 (1974)
- 20) G. Sturtz, G. Lavielle, H. Normant Chem. Zeitung
96, 503 (1972)
- 21) W.S. Wadsworth Jr. Organic React. 25, 73 (1977)
- 22) M. Schlosser Topics in Stereochemistry 5, 1 (1970)
- 23) R.N. Gedeye, K.C. Westaway, P. Arora, R. Bisson,
A.H. Khalil Can. J. Chem. 55, 1218 (1977)
- 24) G. Wittig, H. Sommer Liebigs Ann. Chem. 594, 1 (1955)
- 25) C.F. Hauser, T.W. Brooks, M.L. Miles, M.A. Raymond
G.B. Butler J. Org. Chem. 28, 372 (1963)
- 26) R.F. Heck J. Amer. Chem. Soc. 85, 3387 (1963)
- 28) H.H. Inhoffen, G. Quinkert, S. Schütz
Chem. Ber. 90, 1283 (1957)
- 29) L. Skattebøl Acta Chem. Scand. 15, 2047 (1961)
- 30) J.M. Osgerby, P.L. Pauson J. Chem. Soc. 1961, 4604
- 31) W. Tagaki, I. Inone, Y. Yano, T. Okonogi
Tetrahedron Lett. 1974, 2587
- 32) G. Büchi, H. Wüest Helv. Chim. Acta 54, 1767 (1973)
- 33) E. Vedejs, J.P. Bershas Tetrahedron Lett. 1975, 1359
- 34) H.J. Bestmann, H. Schulz Liebigs Ann. Chem.
674, 11 (1964)
- 35) E. Vedejs, J.P. Bershas, P.L. Fuchs
J. Org. Chem. 38, 3625 (1973)
- 36) H.J. Bestmann, O. Kratzer, H. Simon Chem. Ber. 95, 2750 (1962)
- 37) R.R. Johnson, J.A. Nicholson J. Org. Chem. 30, 2918 (1965)
- 38) J. Wolinski, B. Chollar, M.D. Baird
J. Amer. Chem. Soc. 81, 1105 (1959)

- 39) H. Plieninger, M. Höbel, V. Liede Chem. Ber. 96, 1618 (1963)
- 40) L.D. Bergelson, M.M. Shemyakin Pure and Appl. Chem. 2, 271 (1964)
- 41) F. Bohlmann, P. Herbst Chem. Ber. 95, 2945 (1962)
- 42) D.F. Schneider, C.F. Garbers J. Chem. Soc. 1964, 2465
- 43) E. Truscheit, K. Eiter, Liebig's Ann. Chem. 658, 65 (1962)
- 44) A. Butenandt, E. Hecker, M. Hopp, W. Koch
Liebig's Ann. Chem. 658, 39 (1962)
- 45) I.T. Harrison, B. Lythgoe, S. Trippett
J. Chem. Soc. 1955, 4016
- 46) L. Barlow, G. Pattenden J. Chem. Soc., Perkin I 1976, 1029
- 47) F. Dallacker, F. Kornfeld, M. Lipp
Monatshefte f. Chemie 91, 688 (1960)
- 48) H.H. Inhoffen, K. Brückner, G.F. Domagk, H.-M. Erdmann
Chem. Ber. 88, 1415 (1955)
- 49) I.T. Harrison, B. Lythgoe, S. Trippett
Chem. and Industry 1955, 507
- 50) I.T. Harrison, B. Lythgoe J. Chem. Soc. 1958, 843
- 51) G. Pattenden, B.C.L. Weedon J. Chem. Soc., C, 1968, 1984
- 52) (I. Ishikawa Bull. Chem. Soc. Jap. 36, 1527 (1963), siehe Lit. 21))
- 53) R.N. Gedeye, P. Arora, A.H. Khalil
Can. J. Chem. 53, 1943 (1975)
- 54) H.J. Bestmann, O. Kratzer Chem. Ber. 95, 1894 (1962)
- 55) R.N. McDonald, T.W. Campbell J. Org. Chem. 24, 1969 (1959)
- 56) E.E. Schweizer, E.T. Schaffer, C.T. Hughes,
J.J. Berninger J. Org. Chem. 31, 2907 (1966)
- 57) G. Drehfahl, G. Plötner, W. Hartrodt, R. Kühmstedt
Chem. Ber. 93, 1799 (1960)
- 58) E.E. Schweizer, K.K. Light J. Org. Chem. 31, 2912 (1966)

- 59) G. Drehfahl, G. Plötner, A. Ziegler
Chem. Ber. 95, 2775 (1962)
- 60) E. Winterfeldt Chem. Ber. 96, 3349 (1963)
- 61) H. Fischer, H. Fischer Chem. Ber. 99, 658 (1966)
- 62) P.J. Beeby, F. Sondheimer Angew. Chem. 85, 406 (1973)
- 63) W.G. Dauben, D.J. Hart, J. Ipaktschi, A.P. Kozikowski
Tetrahedron Lett. 1973, 4425
- 64) O. Isler, H. Gutmann, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg,
G. Ryser, P. Zeller Helv. Chim. Acta 39, 463 (1956)
- 65) F. Bohlmann Chem. Ber. 90, 1519 (1957)
- 66) E.J. Corey, B.W. Erickson J. Org. Chem. 39, 821 (1974)
- 67) R.K. Howe J. Amer. Chem. Soc. 93, 3457 (1971)
- 68) H. Pommer, A. Nürrenbach Pure and Appl. Chem.
43, 527 (1975)
- 69) S.F. Martin, S.R. Desai J. Org. Chem. 42, 1664 (1977)
- 70) Farbwerke Hoechst AG Brit. 891,178 CA 60, 11938 e (1964)
- 71) M. Schlosser, H.B. Tuong Chimia 30, 197 (1976)
- 72) B. Lythgoe, T.A. Moran, M.E.N. Nambudiry, S. Ruston
J. Chem. Soc., Perkin I, 1976, 2386
- 73) L. Horner, H. Winkler Tetrahedron Lett. 1964, 3265
- 74) A.H. Davidson, S. Warren J.Chem.Soc. Perkin I 1976, 639
- 75) A.H. Davidson, S. Warren Chem. Commun. 1975, 148
- 76) A.H. Davidson, C. Earnshaw, J.I. Grayson, S. Warren
J. Chem. Soc., Perkin I, 1977, 1452
- 77) F.A. Carey, A.S. Court J.Org.Chem. 37, 939 (1972)
- 78) F. Mathey Tetrahedron Lett. 1975, 3255

- 79) B. Lythgoe, T.A. Moran, M.E.N. Nambudiry, S. Ruston,
J. Tideswell, P.W. Wright Tetrahedron Lett. 1975, 3863
- 80) A.H. Davidson, S. Warren J. Chem. Soc.,
Chem. Commun. 1976, 181
- 81) P. Platcher, J.I. Grayson, S. Warren Chem. Commun. 1978, 657
- 82) K. Kondo, A. Negishi, D. Tunemoto Angew. Chem.
86, 415 (1974)
- 82a) F. Näf, R. Decorzant, W. Thommen, B. Willhalm,
G. Ohloff Helv. Chim. Acta 58, 1016 (1975)
- 83) C. Piechucki Synthesis 1976, 187
- 84) J.D. Surmatis, R. Thommen J. Org. Chem. 34, 559 (1969)
- 85) H. De Koning, G.N. Mallo, A. Springer-Fidder K.E.C. Subra-
manian-Erhart, H.O. Huisman
Rec. Trav. Chim. 92, 683 (1973)
- 86) H. De Koning, A. Springer-Fidder, M.J. Moolenaar,
H.O. Huisman Rec. Trav. Chim. 92, 237 (1973)
- 87) H. Pommer Angew. Chem. 72, 911 (1960)
- 88) G. Drehfahl, H.H. Hörhold, H. Wildner CA 66, 105346 h (1966)
- 89) L. Horner, H. Hoffmann, W. Klink, H. Ertel, V.G. Toscano
Chem. Ber. 95, 581 (1962)
- 90) W. Stilz, H. Pommer CA 56, 413 b (1962)
- 91) P.J. Van Den Tempel, H.O. Huisman Tetrahedron 22, 293 (1966)
- 92) K. Sato, S. Mizuno, M. Hirayama J.Org.Chem. 32, 177 (1967)
- 93) (O.P. Vig, V.D. Ahuja, V.K. Segal, A.K. Vig
Indian J. Chem. 13, 1129 (1975); siehe Lit. 21)
- 94) R.S. Burden, L. Crombie J. Chem. Soc., C, 1969, 2477
- 95) B.G. Kovalev, E.M. Alt'mark CA 77, 163967 z (1972)
Zh. Org. Khim. 3, 1582 (1972)

- 96) L. Horner, H. Hoffmann, H.G. Wippel, G. Klahre
Chem. Ber. 92, 2499 (1959)
- 97) M.J. Jorgenson, T. Leung J. Amer. Chem. Soc. 90, 3769 (1968)
- 98) H. Pommer Angew. Chem. 72, 811 (1960)
- 99) J.A. Maassen, T.A.J.W. Wajer, T.J. de Boer
Rec. Trav. Chim. 88, 5 (1969)
- 100) G. Pattenden, B.C.L. Weedon J.Chem.Soc., C, 1968, 1984 u. 1997
- 101) G. Lavielle, G. Sturtz Bull.Soc.Chim.Fr., 1970, 1369
- 102) J.E. Johansen, S. Liaaen-Jensen Tetrahedron Lett. 1976, 955
- 103) V. Jarolim, F. Sehnal, F. Sorm CA 80, 132832 j (1974)
- 104) E.J. Corey, J.A. Katzenellenbogen, S.A. Roman
N.W. Gilman Tetrahedron Lett. 1971, 1821
- 106) R.N. Gedeye, K.C. Westaway, P. Arora, R. Bisson, A.H. Khalil
Can J. Chem. 55, 1218 (1977)
- 107) C.A. Henrick CA 78, 110633 b (1973)
- 108) G. Pattenden J. Chem. Soc., C, 1970, 1404
- 109) C.A. Henrick, J.B. Siddall CA 78, 110626 b (1973)
- 110) L. Streinz, M. Romaňuk Chem. Inform 21, 161 (1978)
- 111) H. Machleidt, R. Wessendorf Liebigs Ann. Chem.
679, 20 (1964)
- 112) A.E. Asato, H. Matsumoto, M. Denny, R.S.H. Liu
J.Amer.Chem.Soc. 100, 5957 (1978)
- 113) H. Kjösen, S. Liaaen-Jensen Acta Chem. Scand. 24, 2259 (1970)
- 114) D. Danion, R. Carrière Tetrahedron Lett. 1971, 3219
- 115) J.A. Edwards, V. Schwarz, J. Fajkos, M.L. Maddox,
J.H. Fried Chem. Commun. 1971, 292
- 116) K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto Bull.Soc.Jap. 51, 2684

- 117) S.V. Krivun, S.N. Baranov, O.F. Voznyanova
Zh.Obshch.Khim 43,359(1973); CA 79,5217 s (1973)
- 118) G. Lavielle C.R.Acad.Sci.,Ser.C,270,86(1970)
- 119) G. Sturtz, B. Corbel, J.-P. Paugam Tetrahedron
Lett. 1976,47
- 120) H. Ahlbrecht, B. König, H. Simon Tetrahedron
Lett. 1978,1191
- 121) E.J. Corey, D.E. Cane J.Org.Chem. 34,3053(1969)
- 122) G.R. Malone, A.I. Meyers J.Org.Chem. 39,623(1974)
- 123) M.S. Chattha, A.M. Aguiar Tetrahedron Lett. 1971,1419
- 124) W. Nagata, Y. Hayase Tetrahedron Lett. 1968, 4359
- 125) A. Dehnell, J.P. Finet, G. Lavielle Synthesis 1977, 474
- 124a) W. Nagata, Y. Hayase J.Chem.Soc. 1969, C,460
- 126) N.A. Portnoy, C.J. Morrow, M.S. Chattha, J.C. Williams jr.
A.M. Aguiar Tetrahedron Lett. 1971,1401
- 127) N.A. Portnoy, K.S. Yong, A.M. Aguiar Tetrahedron
Lett. 1971,2559
- 128) E.E. Schweizer, S. De Voe Goff, W.P. Murray
J.Org.Chem. 42,200(1977)
- 129) H. Yoshida, T. Ogata, S. Inokawa Synthesis 1977,626
- 130) W.S. Wadsworth, W.D. Emmons J.Amer.Chem.Soc. 83,1733(1961)
- 131) L. Horner, W. Klink, H. Hoffmann Chem.Ber. 96,3133(1963)
- 132) A.E. Arbuzov, A.A. Dunin Chem. Ber. 60,291(1927)
- 133) P.C. Crofts Quart. Rev. Chem. Soc. 12,341(1958)
A.E. Arbuzov, L.V. Nesterov Doklady Akad. Nauk S.S.S.R
92,57(1953); CA 48,10538(1954)
- 134) J.D. Surmatis, A. Ofner J.Org.Chem. 28,2735(1963)

- 135) M.S. Barber, L.M. Jackman, P.S. Manchand, B.L.C. Weedon
J.Chem.Soc.,C, 1966,2166
- 136) R. Corriu, J. Masse J.Organomet.Chem. 57,C5(1973)
- 137) P. Brownbridge, S. Warren J.Chem.Soc. Perkin I 1976,2125
- 138) H. Kwart, T.J.George J.Amer.Chem.Soc. 99,5214(1977)
- 139) G. Sturtz Bull.Soc.Chim.Fr. 1964,2349
- 140) D. Seebach, M. Kolb, B.-Th. Gröbel Tetrahedron Lett.
1974,3171
- 141) K. Deuchert, U. Hertenstein, S. Hünig Synthesis 1973,777
- 142) G. Stork, L. Maldonado J.Amer.Chem.Soc 93,5286(1971)
ibid 96,5272(1974)
- 143) H. Ahlbrecht, C. Vonderheid Synthesis 1975,512
- 144) A.I. Meyers, R.C. Strickland J.Org.Chem. 37,2579(1972)
- 145) D.L. Coffen, T.E. McEntee, D.R. Williams
Chem. Commun. 1970,913
- 146) M.J. Bogdanowitz, T. Amberg, B.M. Trost Tetrahedron
Lett. 1973,923
- 147) D. Caine, A.S. Frobese Tetrahedron Lett. 1978,883
- 148) D. Seebach Angew. Chem. 81,690(1969)
- 149) H. Simon Diplomarbeit Univ. Giessen 1978
- 150) H. Ahlbrecht, B. Zukunft unveröffentlichte Versuche
1973/1974
- 151) H. Gross, B. Costisella Angew. Chem. 80,364(1968)
- 152) N. Schindler, W. Plöger Chem. Ber. 104,2021(1971)
- 153) M. Fukuda, K. Zan, Y. Okamoto, H. Sakurai
Bull.Soc.Jag. 47,2167(1975)
- 154) E.H. Fitts J.Amer.Chem.Soc. 93,1000(1971)

- 155) P. Kurtz, Nitrile und Isonitrile in "Methoden der Organischen Chemie", Houben-Weyl, Bd 8, S. 279 ff (1952)
- 156) S.C. Termin J.Org.Chem. 22,1714(1957)
- 157) H. Plieninger, R. El-Berin, H. Mah Chem.Ber. 104,3983(1971)
- 158) H. Bredereck, F. Effenberger, H.P. Beyerlin Chem. Ber. 97,3076(1964)
- 159) R. Gompper, S.F. Martin J.Org.Chem. 39,2814(1974)
- 160) S.F. Martin J.Org.Chem. 41,3337 (1976)
- 161) S.F. Martin, T.-S. Chou, C.W. Payne J.Org.Chem. 42,2520(1976)
- 162) P.D. Seemuth, H. Zimmer J.Org.Chem. 43,3063(1978)
- 163) H. Zimmer, P.J. Bercz Liebigs Ann. Chem. 686,107(1965)
- 164) H. Zimmer, P.J. Bercz, G.E. Heuer Tetrahedron Lett. 1968,171
- 165) H. Böhme, M. Haake, G. Auterhoff Arch.Pharm.(Weinh.) 305,88(1972)
- 166) M. Hattori, S. Sato Nippon Kagaku Kaishi 1975,1780; Ca 84,4079 q (1976)
- 167) E.K. Fields CA 48, P 7049 e (1954)
- 168) P. Savignac, J. Petrova, M. Dreux, P. Coutrot Synthesis 1975, 535
- 169) J. Petrova, P. Coutrot, M. Dreux, P. Savignac Synthesis 1975,658
- 170) P. Savignac, P. Coutrot Synthesis 1976,197
- 171) P. Coutrot, C. Laurence, J.F. Perriot, P. Savignac, J. Villieras Synthesis 1977,615
- 172) G. Boche, N. Mayer, M. Bernheim, K. Wagner Angew. Chem. 90,733(1978)

- 172a) J. Wolinsky, D. Chan J.Chem.Soc, Chem. Commun.1966,567
- 172b) D.I.C. Scopes, A.F. Kluge, J.A. Edwards
J.Org.Chem. 42,376(1977)
- 173) W.R. Bowman, G.D. Richardson Tetrahedron Lett. 1977,4519
- 174) C.H. Heathcock, D.N. Prattesani Tetrahedron
Lett. 1974,2279
- 175) S.E. Dinizo, R.W. Freerksen, W.E. Pabst, D.S. Watt,
J.Org.Chem. 41,2846(1976)
- 176) G.L. Kenyon, F.H. Westheimer J.Amer.Chem.Soc.88,3557(1966)
- 177) C. Benezra, G. Ourisson Bull.Soc.Chim.Fr. 1966,1825
- 178) W.M. Daniewski, M. Gordon, C.E. Griffin
J.Org.Chem. 31,2083(1966)
- 179) G.L. Kenyon, F.H. Westheimer J.Amer.Chem.Soc. 88,3557(1966)
- 180) F.H. Meppelder, H.C. Beck Rec.Trav.Chim. 94,149(1975) .
- 181) D. Seyferth, R.S. Marmor J.Organomet.Chem. 59,237(1973)
- 182) H. Köppel, U. Lachmann, K.-D. Schleinitz
J.Prakt.Chem. 317,425(1975)
- 183) G. Stachen, H. Hoffmann, H. Bredereck Chem.Ber.101,51(1968)
- 184) S. Hünig Angew. Chem. 76,400(1964)
- 185) H. Bredereck, F. Effenberger, H.P. Beyerlin
Chem. Ber. 97,3081(1964)
- 186) C. Vonderheid Dissertation Univ. Giessen 1976, S. 114-5
- 187) D.J. Peterson J.Org.Chem. 33,780(1968)
- 188) J.L. Pierre, H. Handel, R. Perraud Tetrahedron 31,2795(1975)
- 189) H. Handel, J.L. Pierre Tetrahedron 31,2799(1975)
- 190) H. Handel, J.L. Pierre Tetrahedron Lett. 1976,2029
- 191) A. Loupy, J. Seyden-Penne, B. Tchoubar
Tetrahedron Lett. 1976,1677

- 192) O. Eisenstein, J.M. Lefour, C. Minot
Tetrahedron Lett. 1976,1681
- 193) L. Ghosez, B. Haveaux, H.G. Viehe Angew.Chem. 81,468(1969)
- 194) J. Toye, L. Ghosez J.Amer.Chem.Soc. 97,2276(1975)
- 195) H. Ahlbrecht, W. Farnung Synthesis 1977,336
- 196) M. Rens, L. Ghosez Tetrahedron Lett. 1970,3765
2
- 197) D.A. Evans, J.M. Takacs, K.M. Hurst
J.Amer.Chem.Soc. 101,371(1979)
- 198) G. Lavielle, D. Reisdorf C.R.Acad.Sci,Ser.C,272,100(1971)
- 199) N. Muller, D.E. Pritchard J.Chem.Phys. 31,1471(1959)
- 200) J.N. Schoolery J.Chem.Phys. 31,1427(1959)
- 201) N. Muller, D.E. Pritchard J.Chem.Phys. 31,768(1959)
- 202) J.P.C.M. van Dongen, H.W.D. van Dijkman, M.J.A. de Bie
Rec.Trav.Chim. 93,29(1974)
- 203) H. Günther, W. Herrig Chem. Ber. 106,3938(1973)
- 204) K. Frei, H.J. Bernstein J.Chem.Phys. 38,1216(1963)
- 205) T. Bottin-Strzalko, J. Seyden-Penne
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1976,905
- 206) R. Hoffmann, R.A. Olofson J.Amer.Chem.Soc. 88,943(1966)
- 207) N.D.Epiotis, S. Sarkanen, D. Bjorkquist, L. Bjorkquist,
R. Yates J.Amer.Chem.Soc. 96,4075(1974)
- 208) R. C. Bingham J.Amer.Chem.Soc. 98,535(1976)
- 209) T. Bottin-Strzalko, J. Seyden-Penne J.Org.Chem.43,4346(1978)
- 210) P. West, J.I. Purmcart, S.V. McKinley
J.Amer.Chem.Soc. 90, 797(1968)
- 211) A. Schouteeten, M. Julia Tetrahedron Lett. 1975,607

- 212) S. Bywater, D.J. Patmore, D.J. Worsfold
J.Organomet.Chem 135,145(1977)
- 213) R.B. Bates, S. Brenner, C.M. Cole, E.W. Davidson,
G.D. Forsythe, D.A. McCombs, A.S. Roth,
J.Amer.Chem.Soc. 95,926(1973)
- 214) H.O. House, A.V. Prabhu, W.V. Phillips,
J.Org.Chem. 41,1209(1976)
- 215) R.P. Woodbury, M.W. Rathke J.Org.Chem. 43,1947(1978)
- 216) T.A. Albright, W.A. Freeman, E.E. Schweizer
J.Amer.Chem.Soc. 97,940(1975)
- 217) T.A. Albright, E.E. Schweizer J.Org.Chem. 41,1168(1976)
- 218) K.A. Ostoja Starzewski, H. Bock
J.Amer.Chem.Soc. 98,8486(1976)
- 219) Dr. H.O. Kalinowski, Univ. Giessen, Privatmitteilung
- 220) R.P.J. Corriu, J. Masse, D. Samate
J.Organomet.Chem. 93,71(1975)
- 221) D. Ayalon-Chass, E. Ehlinger, P. Magnus J.Chem.Soc,
Chem.Comm. 1977,772
- 222) H.D. Williams, I. Fleming, Spektroskopische Methoden
in der Organischen Chemie, Georg Thieme-Verlag Stuttgart
1971, S. 131
- 223) H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme-Verlag
Stuttgart, 1973, S. 112
- 224) Ph. Miginiac, G. Zambetti J.Organomet.Chem. 25,183(1976)
- 225) L.E. Friedrich, R.A. Cormier J.Org. Chem. 36,3011(1971)
- 226) F. Barbot, Ph. Miginiac Tetrahedron Lett. 1975,3829

- 227) F. Derguini-Boumechal, R. Lorne, G. Linstrumelle
Tetrahedron Lett. 1977,1181
- 228) F. Gérard, Ph. Miginiac Bull.Soc.Chim.Fr. 1974,2527
- 229) F. Gerard, Ph. Miginiac Bull.Soc.Chim.Fr. 1974,1924
- 230) P.W.K. Lau, T.H. Chan Tetrahedron Lett. 1978,2383
- 231) G. Courtois, L. Miginiac J.Organomet.Chem. 69,1(1974)
- 232) J. Hartmann, R. Muthukrishnan, M. Schlosser
Helv.Chim.Acta 57,2261(1974)
- 233) M. Schlosser Angew. Chem. 86,751(1974)
- 234) A.J. Hubert, H. Reimlinger Synthesis 1969,97
- 235) K.H. Geiss, B. Seuring, R. Pieter, D. Seebach
Angew.Chem. 86,484(1974)
- 236) D. Seebach, K.H. Geiss, M. Pohmakotr Angew.Chem. 88,449(1974)
- 237) D.A. Evans, G.C. Andrews, B. Buckwalter
J.Amer.Chem.Soc. 96,5560(1974)
- 238) W.C. Still, T.L. Macdonald J.Amer.Chem.Soc. 96,5561(1974)
- 239) " " J.Org.Chem. 41,3620(1976)
- 240) W.C. Still Tetrahedron Lett. 1976,2115
- 241) W. Oppolzer, R.L. Snowden Tetrahedron Lett. 1976,4187
- 242) M. Julia, F. LeGoffic, L. de Matos
C.R.Acad.Sci.,Ser. C, 270,954(1970)
- 243) M. Julia, A. Schouteeten, M. Baillarge
Tetrahedron Lett. 1974,3433
- 244) P. Savignac, P. Coutrot, Y. Leroux
C.R.Acad.Sci. 279,609(1974)
- 245) I. Fleming Chem.Ind. 1975,449
- 246) B.-Th. Gröbel Dissertation, Univ. Giessen 1974
- 247) S. Durmaz J.Organomet.Chem. 96,331(1975)

- 248) C. Eaborn, R. Eidenschink, P.M. Jackson, D.R.M. Walton
J.Organomet.Chem. 101,C 40(1975)
- 249) J. Hartmann, M. Schlosser Helv.Chim.Acta 59,453(1976)
- 250) C.T. Viswanathan, C.A. Wilkie J.Organomet.Chem. 54,1(1976)
- 251) F.N. Jones, M.F. Zinn, C.R. Hauser
J.Org. Chem. 28,663(1963)
- 252) W.H. Puterbaugh, C.R. Hauser J.Amer.Chem.Soc. 85,2467(1963)
- 253) R.L. Vaulx, F.N. Jones, C.R. Hauser
J.Org. Chem. 29,1387(1964); ibid 30,58(1965)
- 254) D.W. Slocum, C.A. Jennings, T.R. Engelmann, B.W. Rockett,
C.R. Hauser J.Org Chem. 36,377(1971)
- 255) D.W. Slocum, P.L. Gierer
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1971,305
- 256) D.W. Slocum, B.P. Koonsvitsky J.Org Chem. 41,3664(1976)
- 257) D.W. Slocum, C.A. Jennings J.Org.Chem. 41,3653(1976)
- 258) R.A. Ellison, F.N. Kotsonis J.Org.Chem. 38,4192(1973)
- 259) W. Bannwarth, R. Eidenschink, Th. Kauffmann
Angew.Chem. 86,476(1974)
- 260) H. Simon Dissertation in Vorbereitung, Univ. Giessen
- 261) B. Bøe J.Organomet.Chem. 107,139(1976)
- 263) S.F. Martin, M.T. Du Priest Tetrahedron Lett. 1977,3925
- 264) T. Hassel, D. Seebach Angew.Chem. 91,427(1979)
- 265) R.M. Jakobsen, G.P. Lahm J.Org.Chem. 44,462(1979)
- 266) G. Wittig, W. Böll, K.H. Krück Chem.Ber. 95,2514(1962)
- 267) M. Mikolajczyk, B. Costisella, S. Grzejszczak, A. Żatorski
Tetrahedron Lett. 1976,477
- 268) Houben-Weyl, Methoden der Organ. Chemie, G. Thieme Verlag
Stuttgart 1963, Bd XII/1 S.476

- 269) E.J. Corey, J.I. Shulman J.Org.Chem. 35,777(1970)
- 270) M. Green J.Chem.Soc. 1963,1324
- 271) Ph. Coutrot, C. Laurencio, J. Petrova, Ph. Savignac
Synthesis 1976,107
- 272) M. Mikolajczyk, S. Grzejszczak, W. Midura, A. Zatorski
Synthesis 1975,278
- 273) M. Mikolajczyk, S. Grzejszczak, A. Zatorski
Tetrahedron. Lett. 1976,2731
- 274) M. Mikolejczyk, S. Grzejszczak, A. Zatorski
Tetrahedron 34,3081(1978)
- 275) K. Akiba, K. Ishikawa, N. Inamoto Bull.Soc.Jap. 51,2674(1978)
- 276) " " " Synthesis 1977,861
- 277) Privatmitteilung Prof Hünig, Univ. Würzburg
- 278) W. Althoff, M. Fild, H.-P. Rieck, R. Schmutzler
Chem. Ber. 111,1845(1978)
- 279) S.D. Darling, N. Subramanian Tetrahedron Lett. 1975,3279
- 280) K.A. Andrianov, A.A. Zhdanov, E.A. Kashutina,
O.I. Shchegoliklina Zh.Obshch.Khim 48,110(1978); CA ?
- 281) T. Minami, H. Suganuma, T. Agawa Chem.Lett. 1978,285
- 282) P. Savignac, M. Dreux J.Organomet.Chem. 66,81(1974)
- 283) G. Sturtz, A. Pondaven-Raphalen Tetrahedron Lett. 1978,629
- 284) R. Gompper, R. Sobotta Angew.Chem. 90,810(1978)
- 285) D. Lloyd, H. McNab Angew.Chem. 88,496(1976)
- 286) G.W.Fischer J.Prakt.Chem. 320,659(1978)
- 287) C. Jutz, H.-G. Löbering, K.-H. Trinkl Synthesis 1977,326
- 288) R. Gompper, C.S. Schneider Synthesis 1979,213
- 289) S. Liljefors, A. Hallberg Tetrahedron Lett. 1978,4573

- 290) M. Menzer, H.-G. Kazmirowski Zeitschr.f.Chem. 12,344(1977)
- 291) W.E. Feely, E.M. Beavers J.Amer.Chem.Soc. 81,4004(1959)
- 292) C. Wentrup: Reaktive Zwischenstufen I, S. 196, Georg
Thieme Verlag Stuttgart 1979
- 293) D.M. Lemal, E.P. Gosselink, S.D. McGregor
J.Amer.Chem.Soc. 88,582(1966)
- 294) R.W. Hoffmann, H. Häuser Tetrahedron Lett. 1964,197
- 295) J. Hine, R.P. Bayer, G.G. Hammer
J.Amer.Chem.Soc 84,1751(1962)
- 296) A. Fröhling, J.F. Arens Rec.Trav.Chim. 81,1009(1962)
- 297) U. Schöllkopf, E. Wiskott Angew.Chem. 75,725(1963)
- 298) D.M. Lemal, E.H. Banitt Tetrahedron Lett. 1964,245
- 299) R.A. Olofson, S.A. Wolinsky, J.P. Morino, J.L. Jernow
J.Amer.Chem.Soc. 90,6554(1968)
- 300) D. Seebach Angew.Chem. 79,468 und 469(1967)
- 301) A. Mas, J.M. Fabre, E. Torreilles, L. Giral, G. Brun
Tetrahedron Letters 1977,2579
- 302) N. Obata Bull.Chem.Soc.Jap. 50,2187(1977)
- 303) H.W. Wanzlick, E. Schikora Angew.Chem. 72,494(1960)
- 304) H.W. Wanzlick, H.J. Kleiner Angew.Chem. 73,493(1961)
- 305) N. Wiberg, J.W. Buchler Zeitschrift f. Naturf. 12b,953(1964)
- 306) H.W. Wanzlick, F. Esser, H.J. Kleiner Chem.Ber. 96,1008(1963)
- 307) H.W. Wanzlick, E. Schikora Chem.Ber. 94,2389(1961)
- 308) R. Richter, H. Ulrich J.Org.Chem. 36,2005(1971)
- 309) H. Quast, S. Hünig Angew.Chem. 76,989(1964)
- 310) H. Quast, S. Hünig Chem.Ber. 99,2017(1966)
- 311) J. Hocker, R. Merten Liebigs Ann. Chem. 751,145(1971)

- 312) G. Scherowsky Tetrahedron Lett. 1974,1813
- 313) J.E. Baldwin, S.E. Branz, J.A. Walker
J.Org.Chem. 42,4142(1977)
- 314) G. Scherowsky, K. Dünnbier, G. Höfle
Tetrahedron Lett. 1977,2095
- 315) H.C. Sorensen, L.L. Ingraham J.Heterocycl.Chem. 8,551(1971)
- 316) R.W. Hoffmann, B. Hagenbruch, D.M. Smith
Chem. Ber. 110,23(1977)
- 317) D.M. Lemal, R.A. Lovald, K.I. Kawano
J.Amer.Chem.Soc. 86,2518(1964)
- 318) J. Hocker, R. Merten Angew.Chem. 84,1022(1972)
- 319) W. Kirmse, Carbene Chemistry, Academic Press, New York 1964
- 320) M. Reiffen, R.W. Hoffmann Chem.Ber. 110,37(1977)
- 321) R.W. Hoffmann, M. Reiffen Chem.Ber. 110,49(1977)
- 322) H.R. Christen: Grundlagen der Organischen Chemie, Verlag
Sauerländer-Diesterweg-Salle,1970, S. 423
- 323) F. Huys, R. Merényi, Z. Jaňousek, L. Stella, H.G. Viehe
Angew.Chem. 91,650(1979)
- 324) Md.G. Ahmed, P.W. Hickmott J.Chem.Soc.,Perkin II 1977,838
- 325) M. Jones Jr., R.A. Moss, Carbenes Vol I, John Wiley & Sons
New York 1973, S. 288 ff.
- 326) J.B. Stothers: Organic Chemistry, Bd 24, Carbon-13-NMR
Spectroscopy, Academic Press New York und London 1972
- 327) A.G. Cook, Enamines, S. 101 ff., Marcel Dekker New York 1969
- 328) S. Andreae, H. Seeboth J.Prakt.Chem. 321,353(1979)
- 329) S.F Martin, G.W. Phillips J.Org.Chem. 43,3792(1978)
- 330) J. Geevers, G.W. Visser, D.N. Reinhoudt
Rec.Trav.Chim. 98,251(1979)

- 331) Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie Bd XIII/1,
s. 22 (1970)
- 332) W. Raab Dissertation in Vorbereitung, Univ. Giessen 1979
- 333) Z. Arnold Collect.Czech., Chem Commun 24,760(1959)
Z. Arnold Chem. listy 52,468(1958); CA 53,4120 i (1959)
- 334) Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie Bd II, S. 347
- 335) " " " " " Bd II, S. 354
- 336) M.L. Petrov, A.A. Petrov Zh.Obshch.Khim. 42,1863(1972)
CA 78,29931 a (1973)
- 337) Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie Bd VII/1, S.385
H. Schulz, H. Wagner Angew.Chem. 62,115(1950)
- 338) J.R. Catch, A.H. Cook, A.R. Graham, I. Heilbron
J.Chem.Soc. 1947,1609
- 339) Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie Bd XIII/2a, S.176
A. Maercker, J.D. Roberts J.Amer.Chem.Soc. 88,1742(1966)
- 340) z.B.: G. Bianchetti, P.D. Croce, D. Pocar Tetrahedron
Lett. 1965,2039; P. Madsen, S. Lawesson Rec.Trav.Chim.
85,753(1966); H. Nozaki, T. Yamaguti, S. Ueda, K. Kondo
Tetrahedron 24,1445(1968); N.F. Firell, P.W. Hickmott
J.Chem.Soc., C, 1970,716; P.W. Hickmott, B.J. Hopkins,
C.T. Yoxall J.Chem.Soc. B 1971,205 und 351
- 341) S.F. Martin, P.J. Garrison Tetrahedron Lett. 1977,3875

Meine akademischen Lehrer waren die Herren
Professoren und Dozenten:

Ahlbrecht, Askani, Dittmar, Ehrlich, Ewald
Gosselick, Hanle, Hoppe, Jensen, Kröhnke,
Müller-Buschbaum, Neumann, Scharmann, Seebach,
Seidel, Seifert und Teske.

Lebenslauf

Name: Farnung, Winfried

Geburtstag, -ort: 15.05.49 in Fulda

Eltern: Hermann und Johanna Farnung geb. Gumberlet

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: verheiratet seit 11.10.74 mit der Er-
zieherin Helga Farnung, geb. Lauten-
schläger; zwei eheliche Söhne
Nils (3.12.76) und Lutz (20.12.78)

Schulbildung:

April 1955 bis Besuch der Volksschule Lehnerz/Krs. Fulda

April 1960

April 1960 bis Besuch des Freiherr-vom-Stein-Gymnasiums

Juni 1968 in Fulda

Juni 1968 Abitur im mathematisch-naturwissenschaft-
lichen Zweig

Berufsausbildung:

WS 68/69 bis Studium der Chemie an der Justus Liebig-

WS 74/75 - Universität Gießen

Febr. 1975 Diplomabschluß

seit März 1975 Anfertigung einer Arbeit zur Erlangung
des Doktorgrades

Berufliche Tätigkeiten:

1.11.1975 bis 31.10.1976 studentischer Tutor

1.01.1977 bis 30.06.1978 wissenschaftliche Hilfskraft

1.07.1978 bis 31.10.1979 wissenschaftliche Hilfskraft

1.11.1979 bis 30.06.1980 wissenschaftlicher Angestellter

